

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre QUILLET

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-sciences

Première Thèse

CYCLODESHYDRATATION DES PHENYL-5 PENTANONES-2
ET DISMUTATION
DES COMPOSÉS DIHYDRONAPHTALENIQUES OBTENUS

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Janvier 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

J. DREUX

G. DESCOTES

} Membres du Jury

1871

1872

1873

1874

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

1883

1884

1885

1886

1887

1888

1889

1890

1891

1892

1893

1894

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre QUILLET

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-sciences

Première Thèse

CYCLODESHYDRATATION DES PHENYL-5 PENTANONES-2
ET DISMUTATION
DES COMPOSÉS DIHYDRONAPHTALENIQUES OBTENUS

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Janvier 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

J. DREUX

G. DESCOTES

} Membres du Jury



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie

Professeurs (suite)

MM. MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBELA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences (suite)

MM.	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques
Mle	CALAIS	Mathématiques
M.	GUSAKOW	Physique

Maître de Conférences adjoint

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller Administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M.	ROUX
----	------



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0013

A mes Parents

A ma Femme

A ma Fille

Le présent travail a été effectué d'octobre 1961 à janvier 1965 au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur J. DREUX.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici nos sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, pour la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé nos recherches et pour l'enseignement qu'il nous a donné.

Que Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon soit assuré de notre profonde gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury.

Nous remercions également Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences, d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société PROGIL et tout particulièrement à Messieurs DEGEORGES et FILLET, Directeurs du Centre de Recherches de Lyon, pour l'aide matérielle grâce à laquelle ce travail a pu être entrepris et conduit à sa fin.

Nous ne saurions oublier le personnel du Laboratoire de Microanalyse de Lyon (C. N. R. S.) et en particulier Monsieur SEMET pour son aide amicale et dévouée.

Puissent enfin tous nos camarades de Laboratoire trouver ici l'expression de notre amicale sympathie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : PREPARATION DES PHENYL-5 PENTANONES-2	
Préparation de la Phényl-5 pentanone-2	5
- Phényl-5 hexanone-2	7
- Méthyl-4 phényl-5 pentanone-2	8
- Méthyl-3 phényl-5 pentanone-2	11
- Diphényl-5,5 pentanone-2	14
- Diphényl-4,5 pentanone-2	17
- Diphényl-3,5 pentanone-2	20
- Diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2	22
Spectres I. R. des phényl-5 pentanones-2	27
Spectre de R. M. N. de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2	30
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDE DE LA CYCLODESHYDRATATION DES PHENYL-5 PENTANONES-2	
Partie Théorique :	32
Choix du procédé de cyclodéshydratation	37
Facteurs de la réaction	38
Résultats. Influence de la nature et de la position des substituants	41
Structure des produits obtenus	49
Mécanisme et discussion	52
Partie Expérimentale :	58
Modes opératoires généraux	58
Analyse chromatographique et séparation des produits obtenus	60
Cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2	61
Cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 substituées	66

CHAPITRE III : PREPARATION DES METHYL-1 DIHYDRO-3,4
NAPHTALENES PAR DESHYDRATATION DES
TETRALOLS CORRESPONDANTS

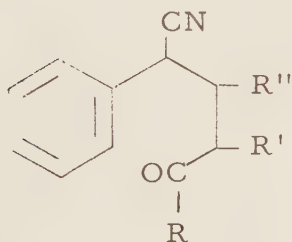
Préparation des acides phényl-4 butyriques	85
- tétralones	90
- méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes	96

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DISMUTATION DES METHYL-1
DIHYDRO-3,4 NAPHTALENES

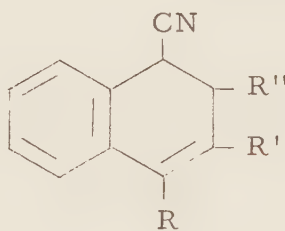
Partie Théorique :	105
Dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène	112
Dismutation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes substitués	114
Mécanisme général de la réaction	118
Discussion des résultats	123
Mécanisme de la dismutation qui succède à la cyclo-déshydratation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2	126
Partie Expérimentale :	130
Différents modes opératoires utilisés	130
Analyse chromatographique des produits obtenus	131
Dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène	132
Dismutation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes substitués	133
CONCLUSION	136
Spectres U. V. des dérivés hydronaphtaléniques et naphthaléniques	137
Spectres I. R. des dérivés hydronaphtaléniques et naphthaléniques	144
Spectre de R. M. N. du triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	151
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	153

INTRODUCTION

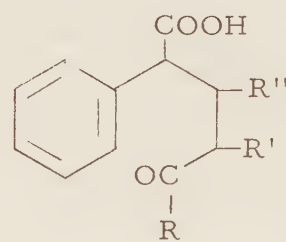
Au cours d'une récente étude, VIGIER et DREUX (1) ont constaté que les cétones aromatiques nitriles du type (I), traitées par le mélange de BRADSHER (2) (acide bromhydrique en solution hydroacétique) ne conduisaient pas aux produits de cyclodéshydratation (II) attendus, mais aux acides cétoniques (III) :



(I)



(II)

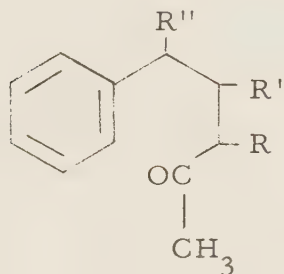


(III)

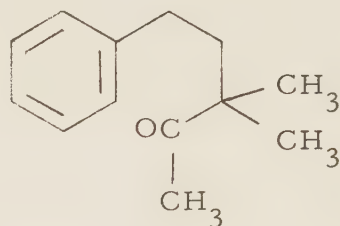
Il nous a paru intéressant d'entreprendre, à la suite de cette observation, l'étude de l'influence, sur la cyclisation des cétones γ -arylées, de substituants variés : méthyle, phényle, carbonitrile, halogène, etc..., placés en position extracyclique, et de vérifier ainsi l'influence des déplacements électroniques sur cette cyclisation.

Nous avons commencé cette étude, en effectuant la réaction à partir des méthylcétones γ -arylées (IV), monosubstituées ou non entre le noyau et la fonction carbonyle, par des groupements méthyle ou phényle.

Nous avons également fait réagir la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 (V), dans le but de vérifier si une cétone γ -arylée α -disubstituée était apte ou non, à la cyclodéshydratation.



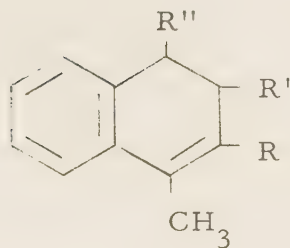
(IV)



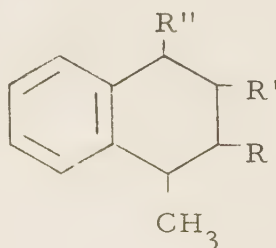
(V)

(R, R' ou R'' = -H, -CH₃ ou -C₆H₅, la chaîne latérale ne portant qu'un substituant méthyle ou phényle à la fois).

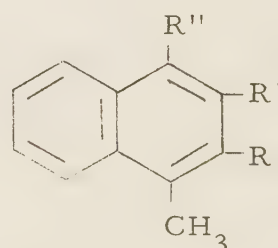
D'autre part, ayant constaté que les dérivés dihydronaphtaléniques obtenus (VI) étaient accompagnés de leurs homologues tétrahydronaphtaléniques (VII) et naphtaléniques (VIII) résultant d'une réaction de dismutation, nous avons étudié cette dernière réaction, à partir des méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalènes purs que nous avons préparés par déshydratation des tétralols correspondants.



(VI)



(VII)



(VIII)

Nous décrirons, dans un premier chapitre, la préparation des phényl-5 pentanones-2.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de leur cyclodéshydratation, en milieu acide.

La préparation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalènes obtenus par déshydratation des tétralols correspondants, fera l'objet du troisième chapitre.

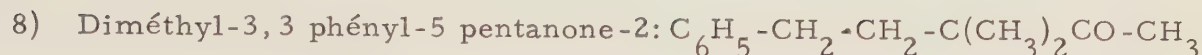
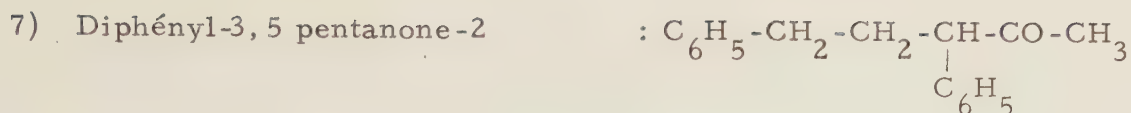
Nous terminerons par l'étude de la dismutation de ces dihydronaphtalènes, dans un quatrième chapitre.

CHAPITRE I

PREPARATION DES PHENYL-5 PENTANONES-2

Dans le but d'étudier leur aptitude à la cyclodéshydratation en milieu acide, nous avons successivement préparé les méthylcétones γ -arylées suivantes :

- 1) Phényl-5 pentanone-2 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
- 2) Phényl-5 hexanone-2 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
- 3) Méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
- 4) Méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CO-CH}_3$
- 5) Diphényl-5,5 pentanone-2 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
- 6) Diphényl-4,5 pentanone-2 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CO-CH}_3$

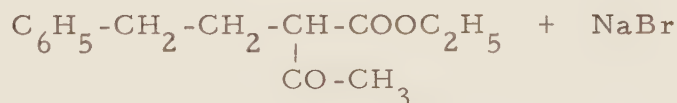
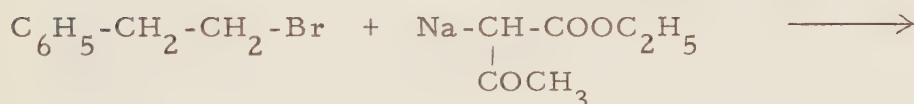


Les synthèses de ces cétones font appel à différentes méthodes. Nous les décrirons, en faisant, quand cela nous paraîtra nécessaire, des remarques d'ordre pratique ou théorique.

I - Préparation de la phényl-5 pentanone-2.

Cette cétone, préparée pour la première fois par DIELS et POETSH (3) à partir de la monoxime du benzyldène diacétyle, a été obtenue plus simplement par RAPSON et ROBINSON (4), par hydrolyse de l'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle. Nous nous sommes inspirés de leur méthode.

1° - Acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle :



Nous avons préparé le bromure de phényléthyle à partir de l'alcool phényléthylique et de l'acide bromhydrique azéotropique avec un rendement de 90 %, suivant le procédé décrit par GRIGNARD, BELLET et COURTOT (5).

Pour la condensation du bromure avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, nous avons procédé, de la manière suivante :

A une solution d'éthylate de sodium préparée à partir de 23 g de sodium (1 at. g.) et de 200 cm³ d'alcool absolu, on ajoute lentement 143 g d'acétylacétate d'éthyle (1,1 mole), on fait ensuite tomber goutte à goutte 185 g de bromure de phényléthyle (1 mole), en agitant et en chauffant au bain-marie. Après addition, le chauffage et l'agitation sont maintenus

pendant 4 heures. On filtre ensuite, le précipité de bromure de sodium formé et on chasse l'alcool. Le résidu et le bromure de sodium restant sont repris par l'eau et la phase organique extraite à l'éther. Après lavages et séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation de l'éther, on recueille par distillation 147 g d'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle ; Rdt = 63 %.

Acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, $C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ COCH_3}}{CH}-COOC_2H_5$

$Eb_{14} = 165-168^\circ$; $n_D^{25} = 1,4960$; $d_4^{25} = 1,044$.

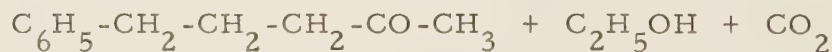
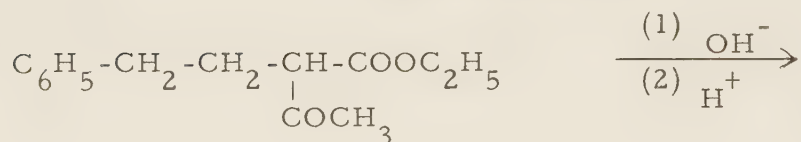
On obtient un pic unique en chromatographie phase gazeuse (graisse Silicone S. E. 30 sur Fire Brick, à 20 %).

Analyse $C_{14}H_{18}O_3$:	Calc. % :	C	71,77	H	7,74
	Tr.		71,90		7,79.

Semicarbazone. - Recristallisée dans l'alcool, F = 112° (tube de Thiele).

Analyse $C_{15}H_{21}O_3N_3$: Calc. % : N 14,42 ; Tr. 14,54.

2° - Phényl-5 pentanone-2 :



L'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle est saponifié par une solution alcaline et le sel formé est ensuite décarboxylé en milieu acide.

On mélange 100 g d'ester (0,42 mole) à 600 cm³ d'une solution de soude à 5 % et on agite pendant 4 heures. La masse réactionnelle doit être alors homogène. Après avoir extrait avec un peu d'éther les impuretés organiques, on verse 100 cm³ d'acide chlorhydrique commercial, dans la phase aqueuse. L'acide β -cétonique formé se décarboxyle aussitôt. On chauffe à feu doux jusqu'à cessation du dégagement de gaz carbonique. La couche cétonique formée est extraite à l'éther, lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium puis à l'eau, jusqu'à neutralité et enfin séchée. Après avoir évaporé l'éther, on obtient par distillation 60 g de phényl-5 pentanone-2 ; Rdt = 88 %.

Phényl-5 pentanone-2, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CH_3$

$Eb_{17} = 130^\circ$; $n_D^{25} = 1,5050$; $d_4^{25} = 0,974$.

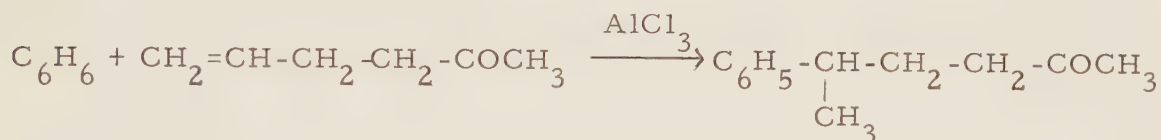
Analyse $C_{11}H_{14}O$:	Calc. % :	C 81,44	H 8,70
	Tr. :	81,41	8,58.

Semicarbazone. - Recristallisée dans l'alcool, $F = 126^\circ$ (bloc Maquenne).

En accord avec RAPSON et ROBINSON (4).

II - Préparation de la phényl-5 hexanone-2.

Nous avons utilisé la méthode décrite par COLONGE et PICHAT (6) qui consiste à condenser l'allylacétone sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium.



L'allylacétone est préparée par hydrolyse de l'allylacétyl-acétate d'éthyle, obtenue par condensation du chlorure d'allyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé.

66 g d'allylacétone (0,67 mole) sont versés goutte à goutte dans un mélange de 140 g de chlorure d'aluminium (1,05 mole) et de 234 g de benzène (3 moles) maintenu à une température comprise entre 10° et 20° . Après addition, l'agitation est poursuivie pendant 3 heures à la même température. On verse ensuite la masse réactionnelle dans un mélange glace-acide chlorhydrique, on extrait la couche benzénique et on la lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et à l'eau jusqu'à neutralité. Après avoir chassé le benzène en excès, on recueille par distillation 92 g d'un mélange constitué de phényl-5 hexanone-2 et de composés semblant provenir de la cyclodéshydratation de cette cétone, durant la réaction ($Eb_{12} = 114-127^\circ$). Nous verrons en effet, que le chlorure d'aluminium utilisé à froid est un agent de cyclodéshydratation des cétones γ -arylées et de dismutation des dihydronaphtalènes en résultant.

Par rectification à la colonne à bande tournante, on obtient, à partir de ce mélange, 63 g de phényl-5 hexanone-2 ; Rdt = 53,5 %.

Phényl-5 hexanone-2, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$

$$\text{Eb}_{13} = 130^\circ ; \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,5110 ; \quad d_4^{25} = 0,965.$$

On obtient un pic unique en chromatographie phase gazeuse (graisse Apiezon M sur célite C₂₂ à 40 %).

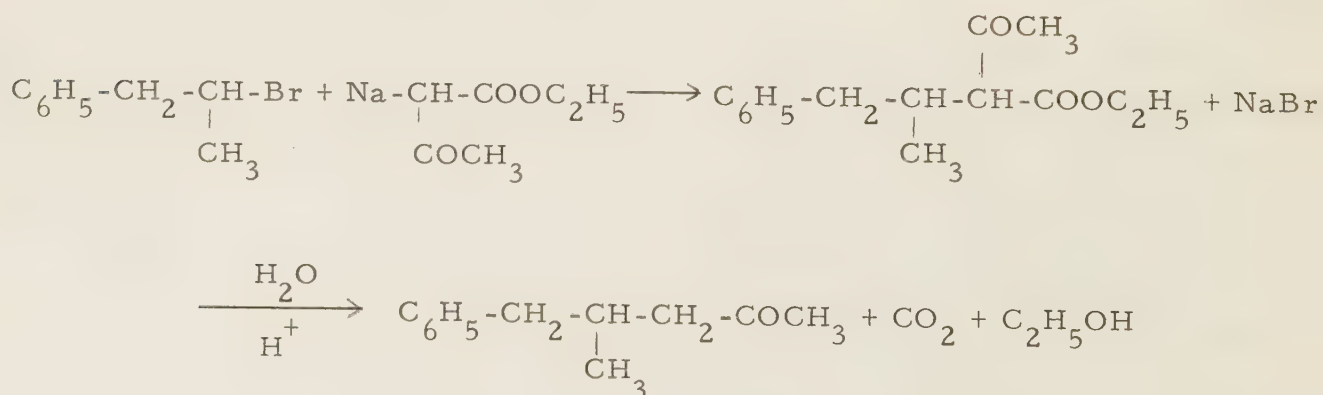
$$d_4^{25} = 0,958. \quad \text{COLONGE et PICHAT (6) indiquent } \text{Eb}_{19} = 138^\circ ; \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,5029 :$$

Semicarbazone. - Se fait instantanément : Rdt = 96 % après deux recristallisations dans l'alcool, F = 147° (tube de Thiele).

En accord avec COLONGE et PICHAT (6).

III - Préparation de la méthyl-4 phényl-5 pentanone-2.

La première méthode que nous avons utilisée consistait à condenser le phényl-1 bromo-2 propane avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, puis à hydrolyser l'ester β-cétonique formé, d'une manière analogue à celle utilisée pour l'obtention de la phényl-5 pentanone-2 :



Nous avons renoncé à ce procédé, étant donné son faible rendement. Nous nous bornerons à donner les constantes de l'acétyl-2 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle qui n'a jamais fait l'objet de synthèse, à notre connaissance.

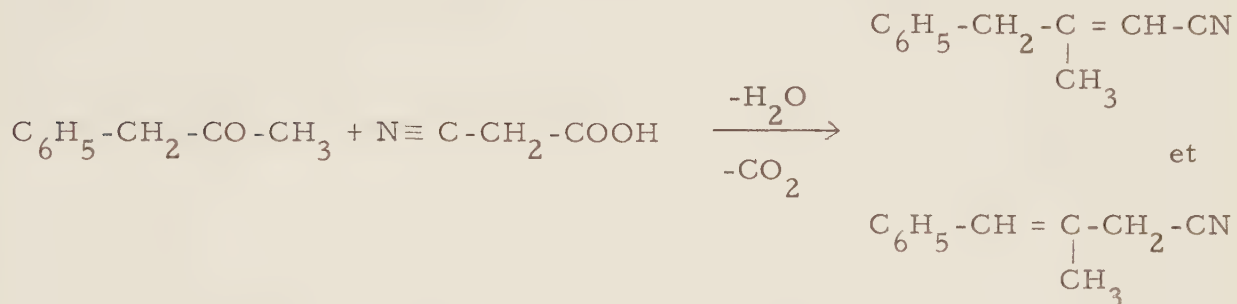
Acétyl-2 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle, $C_6H_5-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{| \\ COCH_3}}{CH}-COOC_2H_5$

$$Eb_{1,5} = 132^\circ \quad ; \quad n_D^{25} = 1,4950 \quad ; \quad d_4^{25} = 1,038.$$

Analyse $C_{15}H_{20}O_3$:	Calc. % :	C 72,55	H 8,12
	Tr. :	72,58	7,99.

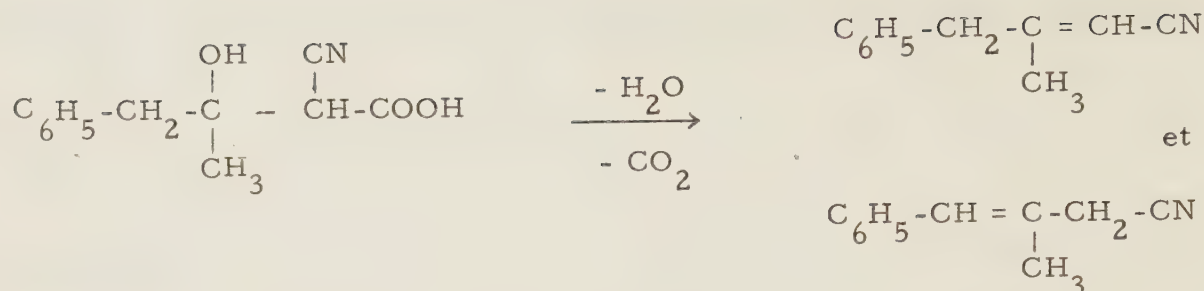
Le second procédé que nous avons utilisé est celui proposé par MING CHIEN CHIANG (7) qui a préparé la méthyl-4 phényl-5 penta-none-2 à partir du méthyl-3 phényl-4 butyronitrile, lui-même obtenu à partir de la condensation de la méthylbenzylcétone avec l'acide cyanacétique.

1° - Méthyl-3 phényl-4 butène-2 (-3) nitrile :



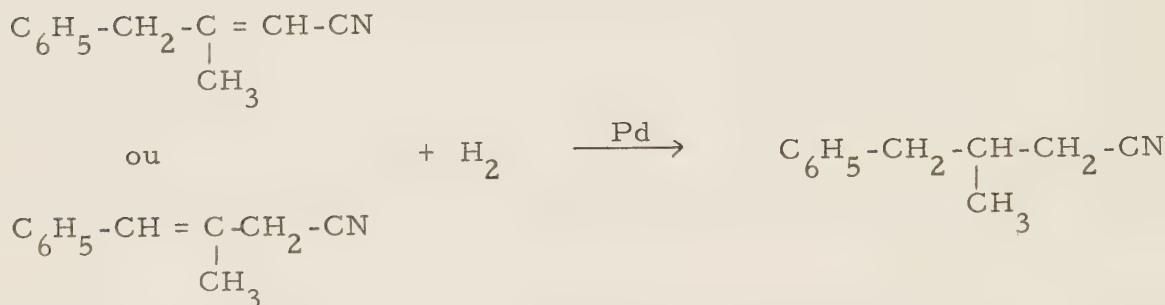
On chauffe à reflux, en éliminant l'eau formée à l'aide d'un séparateur florentin, un mélange de 167,5 g de méthylbenzylcétone (1,25 mole), 106 g d'acide cyanacétique (1,25 mole), 6 g d'acide acétique glacial, 6 g d'acétate d'ammonium et 65 cm³ de benzène. Au bout de 5 heures, la réaction est terminée. On chasse alors le benzène et on distille le résidu, sous pression réduite. Le nitrile acide formé se décarboxyle ; on peut constater que la température en tête de colonne, ne reste pas constante ; on obtient par redistillation 129 g de produit décarboxylé ; Rdt=66 %, $Eb_{0,8} = 115^\circ$.

La formation de stries dans la fraction recueillie et la présence de deux bandes nitriles, en spectrographie I. R. correspondant à une fonction -CN conjuguée et à une fonction -CN non conjuguée, laissent supposer que cette fraction est constituée du mélange de deux isomères : le méthyl-3 phényl-4 butène-2 nitrile et le méthyl-3 phényl-4 butène-3 nitrile. Ceci peut s'expliquer par la formation au cours de la réaction de l'acide cyano-2 hydroxy-3 méthyl-3 phényl-4 butyrique qui par déshydratation et décarboxylation peut donner les deux nitriles éthyléniques :



Notons que MING CHIEN CHIANG (7) ne signale que le premier. Nous n'avons pas cherché à séparer ces deux isomères qui par hydrogénation donnent le même produit.

2° - Méthyl-3 phényl-4 butyronitrile :



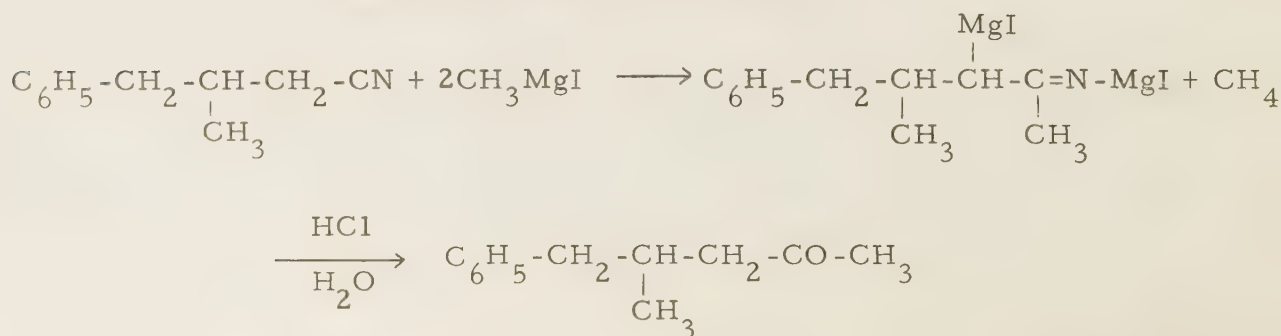
127 g de nitrile éthylénique (0,81 mole) en solution alcoolique, sont hydrogénés en présence de 2 g de charbon palladié à 5 %. L'absorption dure environ 6 heures. Après filtration et évaporation de l'alcool, on recueille par distillation 112 g de méthyl-3 phényl-4 butyronitrile ; Rdt = 86,5 %.

Méthyl-3 phényl-4 butyronitrile, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CN}$
 $|$
 CH_3

$\text{Eb}_4 = 120^\circ$; $n_D^{25} = 1,5080$.

MING CHIEN CHIANG (7) indique : $\text{Eb}_{3-4} = 117-118^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5111$.

3° - Méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 :



Une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 16,8 g de magnésium (0,7 at. g.) et de 99,5 g d'iodure de méthyle (0,7 mole), est ajoutée goutte à goutte et sous agitation à une solution de 56 g de méthyl-3 phényl-4 butyronitrile (0,35 mole) dans 100 cm³ d'éther anhydre. Après l'addition, on chauffe à reflux pendant deux heures, tout en maintenant l'agitation.

Après hydrolyse, on lave la couche étherée et on la sèche sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther et on obtient par distillation 30 g de méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 ; Rdt = 50 %.

Méthyl-4 phényl-5 pentanone-2, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COCH}_3$

$\text{Eb}_{24} = 138^\circ$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,5015$; $d_4^{25} = 0,954$.

On obtient un pic unique en chromatographie phase gazeuse (Graisse Apiezon M sur célite C_{22} à 40 %).

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$:	Calc. % :	C	81,77	H	9,15
	Tr.		81,87		9,15.

Semicarbazone. - Recristallisée dans l'alcool F = 101-102° (tube de Thiele)

En accord avec MING CHIEN CHIANG (7).

IV - Préparation de la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2.

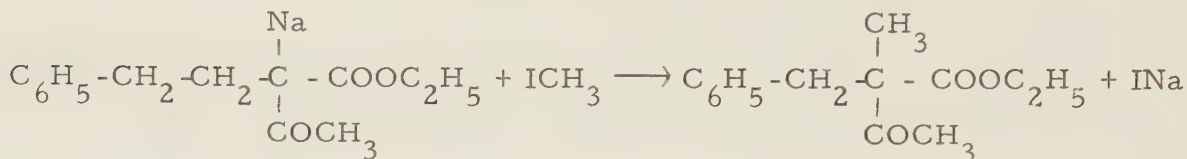
RUPE et KIRSCHMANN (8) ont préparé cette cétone par action du diméthylzinc sur le chlorure de l'acide méthyl-2 phényl-4 butyrique obtenu à partir du carbéthoxy-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle et du trichlorure de phosphore.

Cherchant un mode de synthèse plus simple, nous avons essayé de méthyler directement, suivant la méthode de CONIA (9), la phényl-5 pentanone-2 dont nous avons déjà décrit la préparation. Nous avons obtenu un mélange de cétones méthylée et non méthylée que nous n'avons pas réussi à séparer par les techniques habituelles.

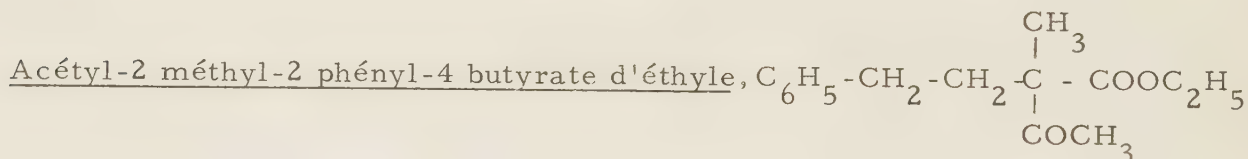
Un essai de condensation du bromure de phényléthyle avec la méthyléthylcétone, en présence de tertioamylate de sodium, s'est avéré également infructueux.

Nous avons finalement réussi à préparer cette cétone par hydrolyse de l'acétyl-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, produit provenant de la méthylation de l'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle préparé par condensation du bromure de phényléthyle avec l'acétylacétate d'éthyle sodé.

1° - Acétyl-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle :



On prépare l'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle comme précédemment, par le procédé qui a servi à préparer la phényl-5 pentano-2. On verse ensuite lentement et à froid, une solution d'alcoolate de sodium préparée à partir de 15 g de sodium (0,65 at. g.) et de 250 cm³ d'alcool absolu, dans 151 g de cet ester (0,65 mole). Après avoir laissé au repos pendant 2 heures, on ajoute 100 g d'iodure de méthyle (0,7 mole) goutte à goutte, sous agitation, et on chauffe la masse réactionnelle pendant 10 heures. Le précipité d'iodure de sodium est alors filtré et l'alcool chassé. Le résidu obtenu et l'iodure de sodium sont repris par l'eau et la phase organique est extraite à l'éther. Après lavages et séchage sur sulfate de sodium anhydre, l'éther est évaporé et le résidu distillé. On recueille 85 g d'acétyl-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle ; Rdt = 53 %.

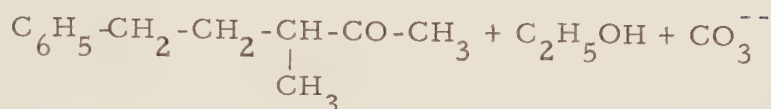
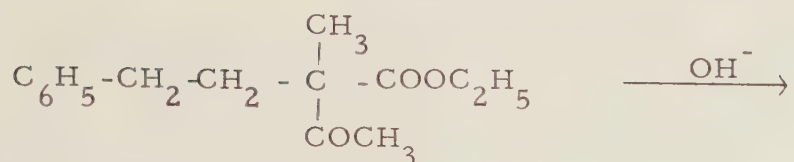


$$\text{Eb}_{14} = 171-172^\circ \quad ; \quad n_D^{25} = 1,4935.$$

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$	:	Calc. %	:	C	72,55	H	8,12
		Tr.	:		72,72		8,09.

Nous avons remarqué que cet ester est saponifié par la soude beaucoup plus lentement que son homologue non méthylé. On a donc intérêt à éliminer les traces d'ester non méthylé éventuellement présentes par une agitation dans une solution de soude à 5 % à froid, pendant 4 heures. Ce traitement n'altère pas l'ester méthylé qu'on retrouve dans la couche supérieure.

2° - Méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 :



On traite 85 g d'acétyl-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle (0,34 mole) par 320 cm³ de potasse à 12 %, à l'ébullition et sous agitation, pendant 24 heures. La décarboxylation se fait en milieu alcalin avec formation de carbonate de potassium. Après extraction à l'éther, de la couche cétonique, lavages et séchage, on évapore le solvant et on distille le résidu. On recueille ainsi 40 g de méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 ; Rdt = 67 %.

Méthyl-3 phényl-5 pentanone-2, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{CH}_3$

$$\text{Eb}_{15} = 130^\circ \quad ; \quad n_D^{25} = 1,5000 \quad ; \quad d_4^{25} = 0,957.$$

On obtient un pic unique en chromatographie phase gazeuse (graisse Apiezon L sur célite C₂₂ à 40 %).

Analyse C ₁₂ H ₁₆ O	: Calc. %	:	C 81,77	H 9,15
	Tr.	:	81,55	9,01.

RUPE et KIRSCHMANN (8) indiquent Eb₈ = 127-128° et précipitent une semicarbazone, F = 180°.

Semicarbazone, ne s'est pas faite.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : Recristallisée dans l'alcool, F = 76° (tube de Thiele).

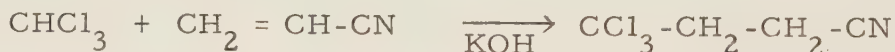
$$\text{Analyse C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4 : \text{Calc. \%} : \text{N } 15,72 \quad ; \quad \text{Tr. } 15,73.$$

V - Préparation de la diphényl-5,5 pentanone-2.

Cette cétone a déjà été préparée par PETROV et VDOVIN (10). Nous avons utilisé leur méthode, qui consiste à faire agir l'iodure de méthylmagnésium sur le diphényl-4,4 butyronitrile, obtenu à partir du trichloro-4,4,4 butyronitrile et du benzène en présence de chlorure d'aluminium.

1° - Trichloro-4,4,4 butyronitrile :

Nous avons préparé ce composé, suivant le procédé de BRUSON, RIENER et HESTER (11).



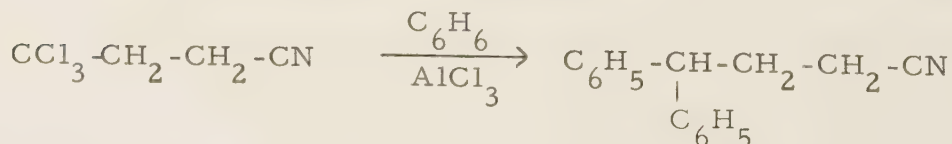
On ajoute lentement 200 g de potasse finement pulvérisée à 1240 g de chloroforme (10,4 moles) préalablement refroidi entre 0° et 5°. La température ne doit pas dépasser 10° pendant cette addition. On introduit ensuite 540 g d'acrylonitrile (10,2 moles) par petites portions, en agitant et en maintenant la température entre 0° et 5°. Le mélange est ensuite agité pendant 4 heures, puis versé dans un grand volume d'eau. Après avoir filtré les goudrons formés, on décante la phase organique qu'on lave à l'eau acidulée puis à l'eau jusqu'à neutralité avant de la sécher sur sulfate de sodium. Une fois l'excès de chloroforme chassé, on recueille par distillation 296 g de trichloro-4,4,4 butyronitrile ; Rdt = 16,8 %.

Trichloro-4,4,4 butyronitrile, $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$

$\text{Eb}_{12} = 94^\circ$; recristallisé dans l'alcool, $F = 40^\circ$ (tube de Thiele).

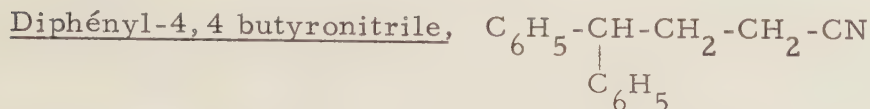
Analyse $\text{C}_4\text{H}_4\text{NCl}_3$: Calc. % : N 8,11 ; Tr. 8,03.

2° - Diphényl-4,4 butyronitrile :



A un mélange de 424 g de chlorure d'aluminium (3,2 moles) et de 400 g de benzène (5,1 moles) refroidi par un mélange glace-sel, on ajoute 80 g de trichloro-4,4,4 butyronitrile fondu (0,46 mole). On laisse revenir lentement la température de la masse réactionnelle à 25°, et au bout de 2 heures, on chauffe à reflux pendant environ 10 heures. Après hydrolyse, lavages et séchage, on chasse le benzène en excès et on distille le

résidu. On recueille 50 g de diphényl-4,4 butyronitrile ; Rdt = 49 %.

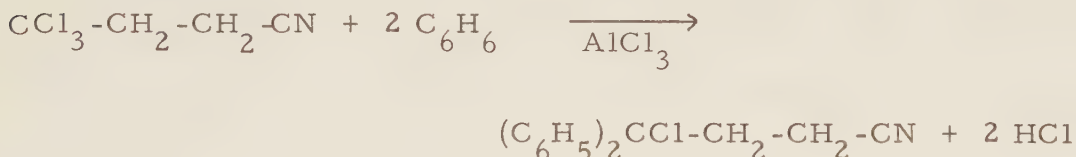


$\text{Eb}_3 = 173-182^\circ$; Recristallisé dans l'alcool, $F = 47^\circ$ (tube de Thiele).

PETROV et VDOVIN (10) indiquent : $F = 48,5 - 49^\circ$.

Notons que cette réaction de FRIEDEL et CRAFTS n'est pas complète, malgré l'excès de benzène et qu'un transfert d'ion hydrure semble être la cause de la formation du diphényl-4,4 butyronitrile, à partir du carbocation $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ formé au cours d'une étape de la réaction et puissant accepteur d'ion hydrure. Cet ion hydrure proviendrait de l'hydrogène secondaire ou tertiaire d'un composé obtenu dans une réaction secondaire.

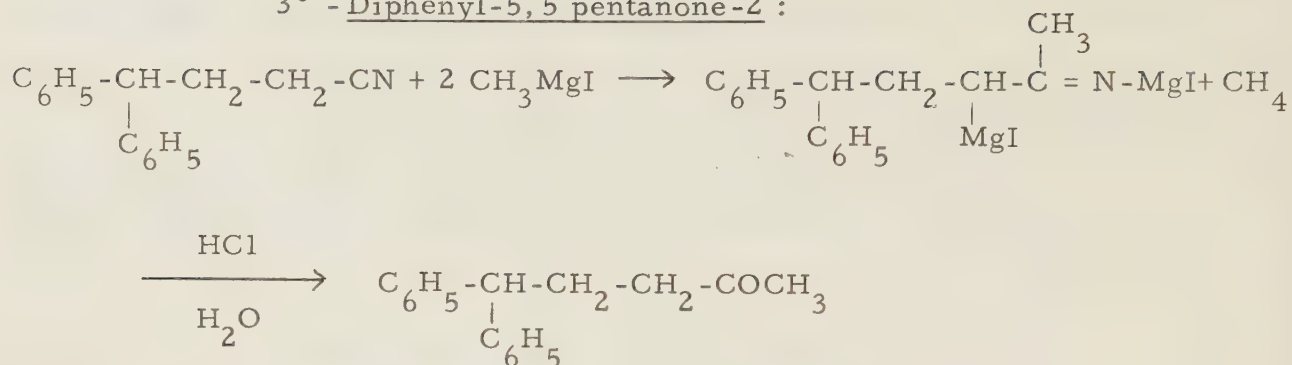
Les deux premières étapes de la réaction principale conduisent normalement au chloro-4 diphényl-4,4 butyronitrile :



La troisième étape est vraisemblablement une réaction de transfert :



De tels transferts ont été particulièrement mis en évidence par BARTLETT, CONDON et SCHNEIDER (12) ainsi que par SCHMERLING, WELCH et LUVISI (13).

3° - Diphényl-5,5 pentanone-2 :

Nous avons préféré, à la technique utilisée habituellement pour la préparation des cétones à partir de l'action d'un organomagnésien sur un nitrile, celle décrite par DUPRE et coll. (14), qui donne de meilleurs rendements.

A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium préparé à partir de 4,8 g de magnésium (0,2 at. g.) et de 28,4 g d'iodure de méthyle (0,2 mole) on ajoute goutte à goutte et sous agitation, une solution de 22 g de nitrile (0,1 mole) dans 70 cm³ de toluène sec. L'éther est ensuite chassé de la masse réactionnelle et le résidu toluénique, chauffé au bain-marie bouillant pendant 12 heures, l'agitation étant maintenue.

On hydrolyse, ensuite, par 400 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N.

L'hydrolyse est complétée par un chauffage à reflux d'une demi-heure. Après extraction de la couche toluénique, lavages et séchage, on recueille par distillation 12 g de diphényl-5,5 pentanone-2 ; Rdt = 51 %.

Diphényl-5,5 pentanone-2, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$
 $|$
 C_6H_5

$\text{Eb}_{0,3} = 145^\circ$; Recristallisée dans l'alcool, $F = 84-86^\circ$ (tube de Thiele).

On obtient un pic unique en chromatographie phase vapeur (Graisse Silicone S. E. 30 sur Fire Brick à 20 %).

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$:	Calc. % :	C 85,67	H 7,61
	Tr. :	85,43	7,40.

Semicarbazone. - Recristallisée dans l'alcool, $F = 115-120^\circ$ (tube de Thiele).

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}_3$:	Calc. % :	N 14,23	Tr. : 14,06.
---	-----------	---------	--------------

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. - Recristallisée dans l'alcool, F = 119° (Thiele).

Analyse $C_{23}H_{22}O_4N_4$: Calc. % : N 13,39 ; Tr. 13,45.

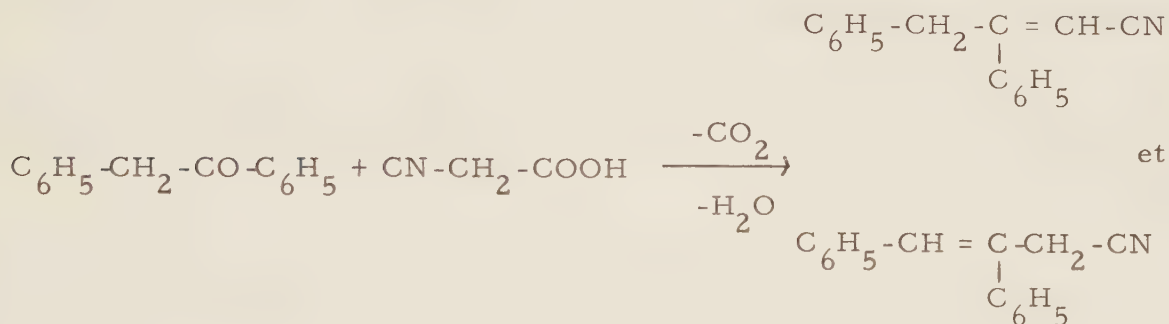
PETROV et VDOVIN (10) indiquent = F = 114-115°.

VI - Préparation de la diphényl-4,5 pentanone-2.

Cette cétone n'a jamais été décrite à notre connaissance. Nous l'avons préparée en utilisant la méthode de MING CHIEN CHIANG (7).

Par condensation de l'acide cyanacétique sur la désoxybenzoïne, nous avons obtenu un mélange de diphényl-3,4 butène-2 nitrile et de diphényl-3,4 butène-3 nitrile qui, par hydrogénation, nous a donné le diphényl-3,4 butyronitrile, composé déjà préparé par V. BRAUN et MANZ (15) suivant un autre procédé. L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur ce nitrile nous a conduits à la diphényl-4,5 pentanone-2.

1° - Diphényl-3,4 butène-2 (-3) nitrile :



On chauffe à reflux, en éliminant l'eau formée à l'aide d'un séparateur florentin, un mélange de 275 g de désoxybenzoïne (1,4 mole), 120 g d'acide cyanacétique (1,4 mole), 7 g d'acide acétique glacial, 7 g d'acétate d'ammonium et 100 cm³ de benzène. La température de la masse réactionnelle ne doit pas dépasser 155°. Au bout de 25 heures, 15 cm³ d'eau environ, sont éliminés, et il ne paraît plus s'en former. Le benzène est alors chassé et le résidu distillé une première fois, sous une pression de 0,2 mm. On élimine ainsi 30 g de produits de tête constitués essentiellement de désoxybenzoïne n'ayant pas réagi et on recueille entre 155° et 165°; 230 g d'un mélange formé d'un produit qui cristallise et d'une huile jaune.

Ce mélange est repris par l'éther, lavé à l'eau acidulée pour éliminer l'acétamide ayant pu se former au cours de la réaction à partir de l'acétate d'ammonium, puis à l'eau. Après séchage de la phase organique et évaporation de l'éther, on effectue un nouveau fractionnement par distillation.

On recueille d'abord entre 143° et 145° , sous 0,1 mm de pression, 113 g d'un produit cristallisé, auquel l'analyse permet de donner la formule brute : $C_{15}H_{14}O$; Rdt = 38 %.

Analyse $C_{15}H_{14}O$:	Calc. % :	C	85,68	H	6,71
	Tr.		85,79		6,67.

Produit $C_{15}H_{14}O$.

$Eb_{0,1} = 143-145^{\circ}$; Recristallisé dans l'alcool, $F = 95-102^{\circ}$ (tûbe de Thiele).

Le spectre I. R. et la précipitation d'une semicarbazone confirment la présence d'une fonction carbonyle.

Semicarbazone. - Recristallisée dans l'alcool, $F = 169^{\circ}$.

Analyse $C_{16}H_{17}ON_3$:	Calc. % :	N	15,72	Tr.	15,65.
------------------------------	-----------	---	-------	-----	--------

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. - Recristallisée dans l'alcool, $F = 211-215^{\circ}$.

Le test du miroir d'argent étant positif, il semble que le produit soit un aldéhyde, mais d'une part, nous n'avons pas réussi à obtenir l'acide correspondant et d'autre part un essai de condensation avec l'acide malonique n'a pas abouti.

N'ayant trouvé dans la littérature, aucune référence concernant un produit possédant la formule brute et les constantes indiquées, nous n'avons pas poursuivi l'étude de structure de ce composé qui, malgré son importance dans la réaction, n'est pour nous qu'un produit secondaire.

On recueille ensuite, entre 146° et 148° sous 0,1 mm de pression, 93 g d'un mélange de diphenyl-3,4 butène-2 nitrile et de diphenyl-3,4 butène-3 nitrile ; Rdt = 30 %.

Diphenyl-3,4 butène-2 (-3) nitrile, $C_{16}H_{13}N$.

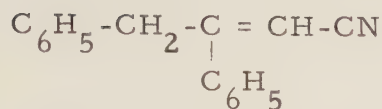
$Eb_{0,1} = 146 - 148^{\circ}$.

Analyse du mélange d'isomères, $C_{16}H_{13}N$.

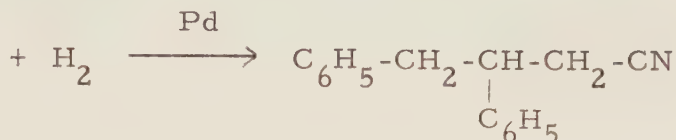
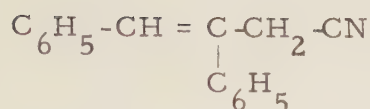
Calc. % :	C	87,64	H	5,98	N	6,38
Tr.	:	87,84		6,19		6,15.

Nous n'avons pas cherché à séparer ces deux nitriles éthyléniques isomères, qui par hydrogénation, donnent le même nitrile saturé.

2° - Diphényl-3,4 butyronitrile :

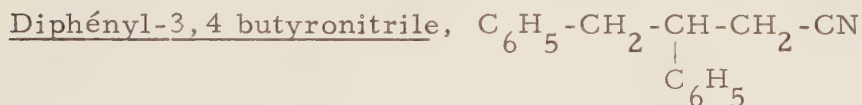


et



93 g de nitriles éthyléniques (0,425 mole) en solution dans 200 cm³ d'alcool absolu, sont hydrogénés en présence de 1 à 2 g de charbon palladié à 5 % et sous une pression de 50 kg.

L'hydrogénation est très lente et dure environ une semaine. Au bout de ce temps, on évapore l'alcool après l'avoir filtré et on recueille par distillation 74 g de diphényl-3,4 butyronitrile ; Rdt = 79 %.

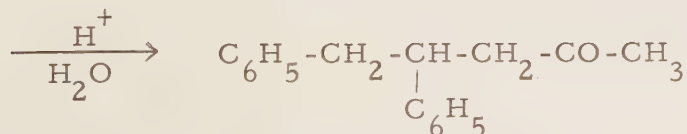
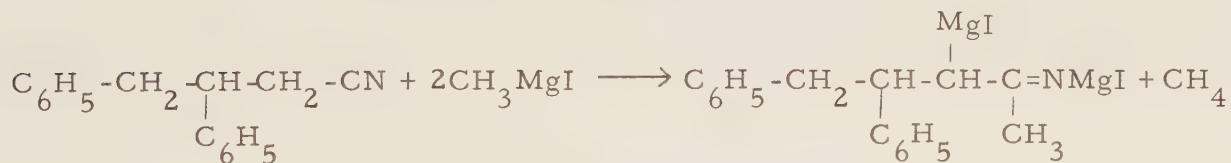


$$\text{Eb}_{0,1} = 148-150^\circ ; \quad n_D^{25} = 1,5748.$$

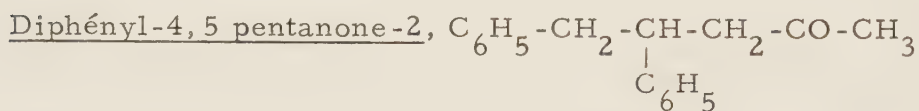
Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$:	Calc. %	:	C 86,84	H 6,83	N 6,33
	Tr.	:	86,71	6,83	6,47.

V. BRAUN et MANZ (15) indiquent : $\text{Eb}_{13} = 204-206^\circ$.

3° - Diphényl-4,5 pentanone-2 :



A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 10,8 g de magnésium (0,45 at. g.) et de 64 g d'iodure de méthyle (0,45 mole), on ajoute goutte à goutte et sous agitation 50 g de diphenyl-3,4 butyronitrile (0,225 mole) en solution dans 140 cm³ de toluène sec. Après avoir chassé l'éther de la masse réactionnelle, on porte celle-ci à reflux pendant 8 heures puis on l'hydrolyse par un litre d'acide chlorhydrique 2 N. L'hydrolyse est complétée par un chauffage à reflux d'une demi-heure. La couche toluénique est lavée et séchée, le toluène est chassé sous pression réduite et le résidu, distillé. On obtient 33 g de produit brut, $Eb_{0,1} = 131-133^{\circ}$, à partir duquel on précipite la semicarbazone de la diphenyl-4,5 pentanone-2. Par régénération, on recueille 11 g de cétone pure ; $Rdt = 21\%$.



$$Eb_{0,3} = 140^{\circ} ; \quad n_D^{25} = 1,5559.$$

On obtient un pic unique en chromatographie phase gazeuse (graisse Silicone S.E. 30 sur Fire Brick à 20 %).

Analyse $C_{17}H_{18}O$:	Calc. % :	C	85,67	H	7,61
	Tr.		85,51		7,70.

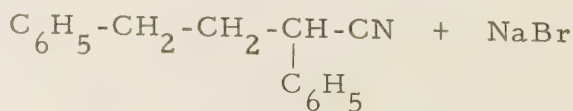
Semicarbazone. - Recristallisée dans l'alcool, $F = 153-154^{\circ}$ (tube de Thiele).

Analyse $C_{18}H_{21}ON_3$:	Calc. % :	N	14,23	Tr.	14,21.
------------------------------	-----------	---	-------	-----	--------

VII - Préparation de la diphenyl-3,5 pentanone-2.

Nous avons effectué la synthèse de cette cétone en condensant dans une première étape, le cyanure de benzyle sodé sur la bromure de phényléthyle, suivant le procédé de CAMPBELL et KIDD (16), puis en faisant réagir dans une deuxième étape, l'iodure de méthylmagnésium sur le diphenyl-2,4 butyronitrile obtenu.

1° - Diphényl-2,4 butyronitrile :



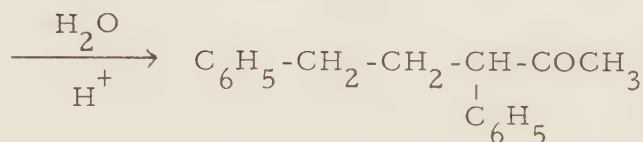
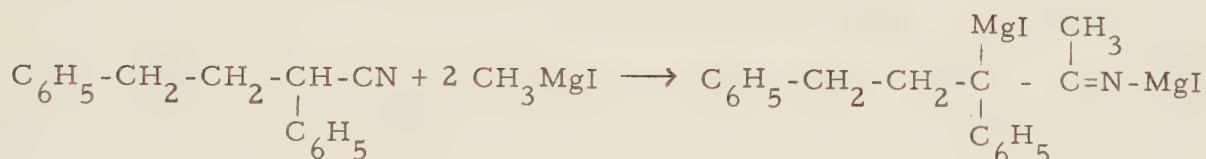
On ajoute goutte à goutte, 117 g de cyanure de benzyle (1 mole) à 23 g de sodium en poudre (1 at. g.) recouvert par 350 cm³ d'éther anhydre. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant 2 heures. Après l'avoir laissé refroidir, on y ajoute goutte à goutte 83 g de bromure de phényléthyle (0,45 mole) sous agitation. Le mélange réactionnel est ensuite agité et chauffé au bain-marie pendant une journée. Le bromure de sodium formé est filtré sur Büchner, l'éther évaporé et le résidu repris par 350 cm³ de benzène. L'extrait benzénique est porté à reflux et agité pendant 3 heures. Après l'avoir lavé et séché, on chasse le benzène et on recueille par distillation, 67 g de diphényl-2,4 butyronitrile ; Rdt = 67 %.

Diphényl-2,4 butyronitrile, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CN}$

$$\text{Eb}_{0,5} = 152-154^\circ ; \quad n_D^{25} = 1,5600. \quad \text{C}_6\text{H}_5$$

CAMPBELL et KIDD (16) indiquent $\text{Eb}_1 = 152-156^\circ$.

2° - Diphényl-3,5 pentanone-2 :



On prépare l'iodure de méthylmagnésium à partir de 4,8 g de magnésium (0,2 at. g.) et de 28,4 g d'iodure de méthyle (0,2 mole) dans 50 cm³ d'éther anhydre. On y ajoute goutte à goutte et sous agitation, une solution de 22 g de diphényl-2,4 butyronitrile (0,1 mole) dans 70 cm³ de toluène sec. L'éther est chassé du mélange réactionnel et le résidu toluénique, chauffé au bain-marie bouillant et agité pendant 12 heures. On hydrolyse ensuite par 400 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N. La couche toluénique est décantée, lavée et séchée, le toluène chassé et le résidu distillé. On recueille 17 g de diphényl-3,5 pentanone-2 ; Rdt = 72 %.

Diphényl-3,5 pentanone-2, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COCH}_3$

$$\text{Eb}_{0,3} = 131^\circ ; \quad n_D^{25} = 1,5560 ; \quad d_4^{25} = 1,030.$$

On obtient un pic unique en chromatographie phase vapeur (graisse Silicone

S. E. 30 sur Fire Brick 20 %).

Analyse $C_{17}H_{18}O$:	Calc. % :	C	85,67	H	7,61
	Tr.	:	85,74		7,59.

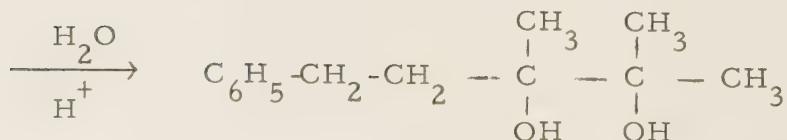
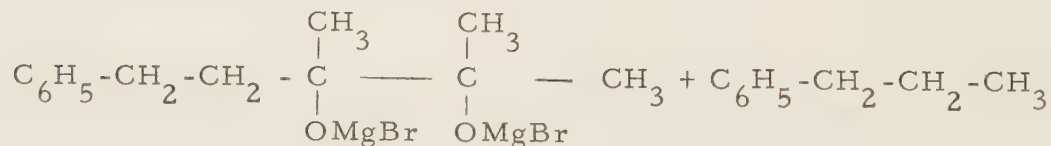
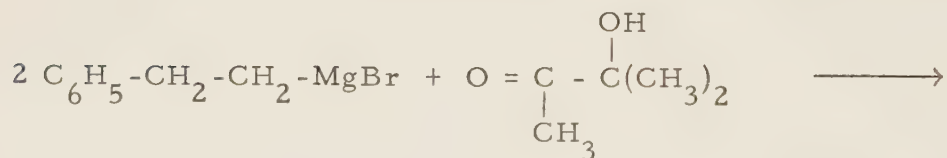
Dinitro-2,4 phénylhydrazone. - Recristallisée dans l'alcool, $F = 136^{\circ}$ (Thiele).

Analyse $C_{23}H_{22}O_4N_4$:	Calc. % :	N	13,39	;	Tr.	13,39.
--------------------------------	-----------	---	-------	---	-----	--------

VIII - Préparation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2.

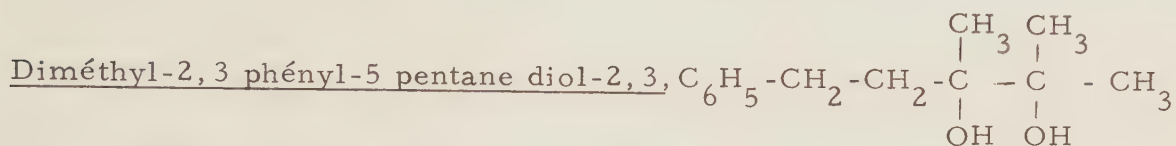
Par action du bromure de phényléthylmagnésium sur la méthyl-3 butanol-3 one-2, nous avons obtenu le diméthyl-2,3 phényl-5 pentane diol-2,3 qui par déshydratation et transposition pinacolique, nous a conduit au mélange de diméthyl-2,2 phényl-5 pentanone-3 et de diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 que nous avons isolée.

1° - Diméthyl-2,3 phényl-5 pentane diol-2,3 :



A une solution de bromure de phényléthylmagnésium dans l'éther anhydre, préparée à partir de 13 g de magnésium (0,54 at. g.) et de 100 g de bromure de phényléthyle (0,54 mole), on ajoute goutte à goutte et sous agitation, une solution de 25,5 g de méthyl-3 butanol-3 one-2 (0,25 mole) dans l'éther anhydre. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux

et agité pendant 2 heures. Après hydrolyse par un mélange glace-acide chlorhydrique, la phase étherée est extraite, lavée et séchée sur sulfate anhydre. On recueille par distillation 26,5 g de diméthyl-2,3 phényl-5 pentane diol-2,3 ; Rdt = 51 %.



$\text{Eb}_3 = 144\text{-}148^\circ$; Recristallisé dans l'alcool, $\text{F} = 75\text{-}77^\circ$.

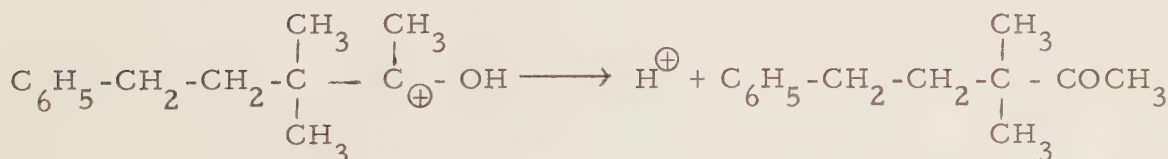
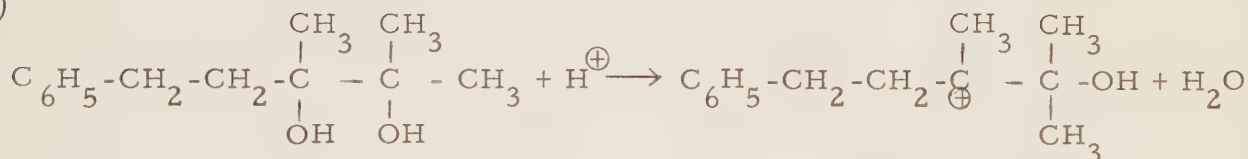
Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$:	Calc. % :	C	74,96	H	9,68
	Tr.	:	74,83		9,51.

Notons que ce produit a été préparé par CHELPANOVA et KORMER (17) par hydrogénation du diméthyl-2,3 phényl-5 pentène-4 diol-2,3. Ces auteurs indiquent : $\text{Eb}_3 = 141\text{-}143^\circ$, $\text{F} = 68\text{-}70^\circ$.

2° - Diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 :

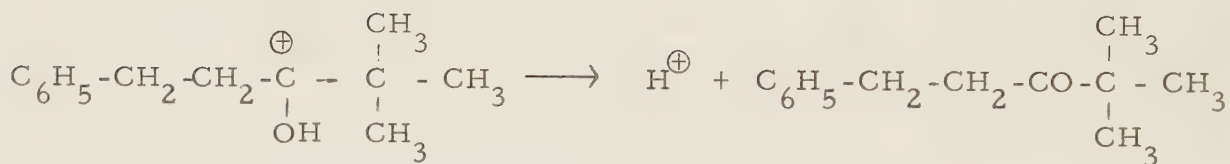
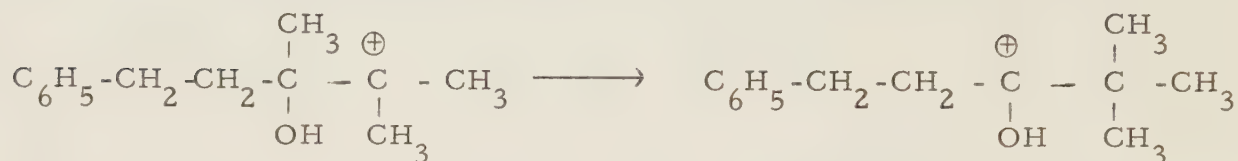
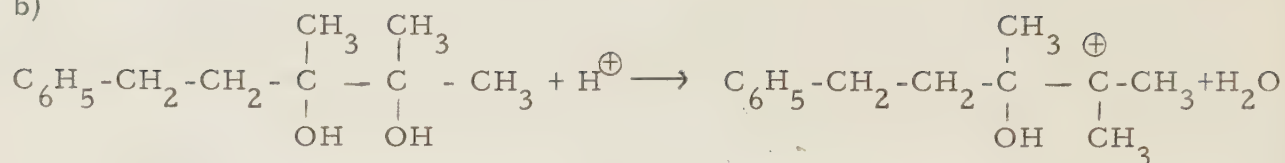
La transposition pinacolique qui se produit au cours de la déshydratation du diméthyl-2,3 phényl-5 pentane diol-2,3 que nous avons effectuée en présence d'acide formique, peut conduire à la formation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 et de la diméthyl-2,2 phényl-5 pentanone-3, par l'un et l'autre des processus suivants :

a)



(I)

b)



(II)

L'attaque du proton s'effectuant plus facilement sur le groupement -OH porté par le carbone possédant les substituants les plus lourds, à cause de leurs effets inductifs positifs importants, la réaction a) doit être plus rapide que la réaction b) et on doit obtenir davantage de diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 (I) que de diméthyl-2,2 phényl-5 pentanone-3 (II), c'est ce que nous avons constaté.

L'acide sulfurique et l'iode, comme catalyseurs de déshydratation, nous ont conduit à un mélange de plusieurs produits difficilement séparables et que nous n'avons pas identifiés. Nous avons préféré utiliser l'acide formique avec lequel nous avons obtenu uniquement le mélange des deux cétones attendues.

On ajoute à 25 g de diméthyl-2,3 phényl-5 pentane diol-2,3 (0,12 mole) la quantité nécessaire d'acide formique pur, pour les dissoudre (environ 50 cm³). La solution est ensuite chauffée à reflux pendant une heure, reprise par de la saumure et extraite à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau jusqu'à neutralité et enfin séchée sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther et on recueille par distillation 17 g d'un mélange de deux produits ; Eb₂ = 101-103°.

L'analyse chromatographique (graisse Silicone S. E. 30 sur Fire Brick à 20 %) indique un pourcentage relatif, de 23 % pour le premier produit et de 77 % pour le second, dans l'ordre des temps de rétention et des points d'ébullition.

Par rectification à la colonne à bande tournante, des 17 g de mélange, nous avons obtenu d'abord, 5 g d'une fraction, $Eb_2 = 101-103^\circ$, enrichie en premier produit et à partir de laquelle nous avons effectué une dinitro-2,4 phénylhydrazone, qui correspond, d'après l'analyse et le point de fusion, à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de la diméthyl-2,2 phényl-5 pentanone-3, déjà décrite par E. BERLINER et F. BERLINER (18).

Nous avons ensuite, recueilli 11 g du second produit, $Eb_2 = 103^\circ$, qui correspond, d'après l'analyse et le spectre de R. M. N. étudié plus loin à la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 ; Rdt = 45 %.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone de la diméthyl-2,2 phényl-5 pentanone-3.

Recristallisée dans l'alcool, $F = 179-181^\circ$ (tube de Thiele).

Analyse $C_{19}H_{22}O_4N_4$: Calc. % : N 15,13 ; Tr. 15,10.

E. BERLINER et F. BERLINER (18) indiquent, $F = 179,4 - 180,3^\circ$.

Diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2, $C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CO-CH_3$

$Eb_2 = 104^\circ$; $n_D^{25} = 1,5000$.

On obtient un pic unique, en chromatographie gazeuse (graisse Silicone S. E. 30 sur Fire Brick à 20 %).

Analyse $C_{13}H_{18}O$:	Calc. %	:	C	82,06	H	9,54
	Tr.	:		82,30		9,40.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone, Recristallisée dans l'alcool, $F = 93^\circ$ (tube de Thiele).

Analyse $C_{19}H_{22}O_4N_4$: Calc. % : N 15,13 ; Tr. 15,13.

Oxime, Recristallisée dans l'alcool, $F = 56-57^\circ$ (tube de Thiele).

Analyse $C_{13}H_{20}N_2$: Calc. % : N 6,82 ; Tr. 6,79.

Spectre R. M. N. : (Fréquence : 60 Mc/s ; Solvant : tétrachlorure de carbone ; référence : tétraméthylsilane). (Spectre N° 9)).

Il confirme la structure, en mettant en évidence :

1 bande : $\delta = 1,06$, d'intensité = 6, correspondant aux 6 protons non couplés du système : $\text{CH}_3 - \overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$

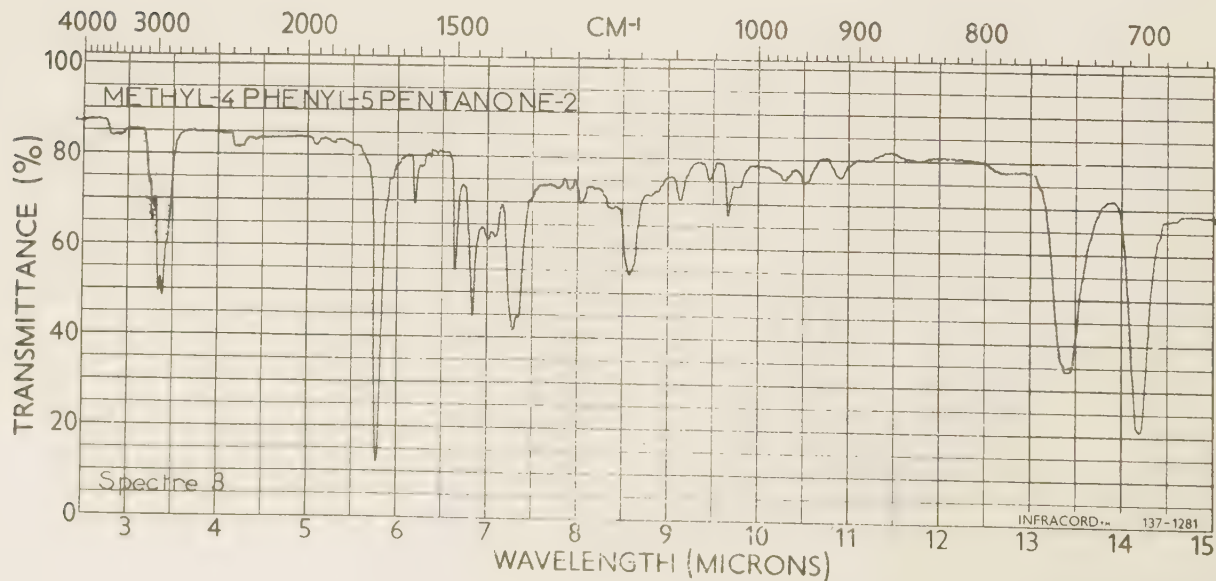
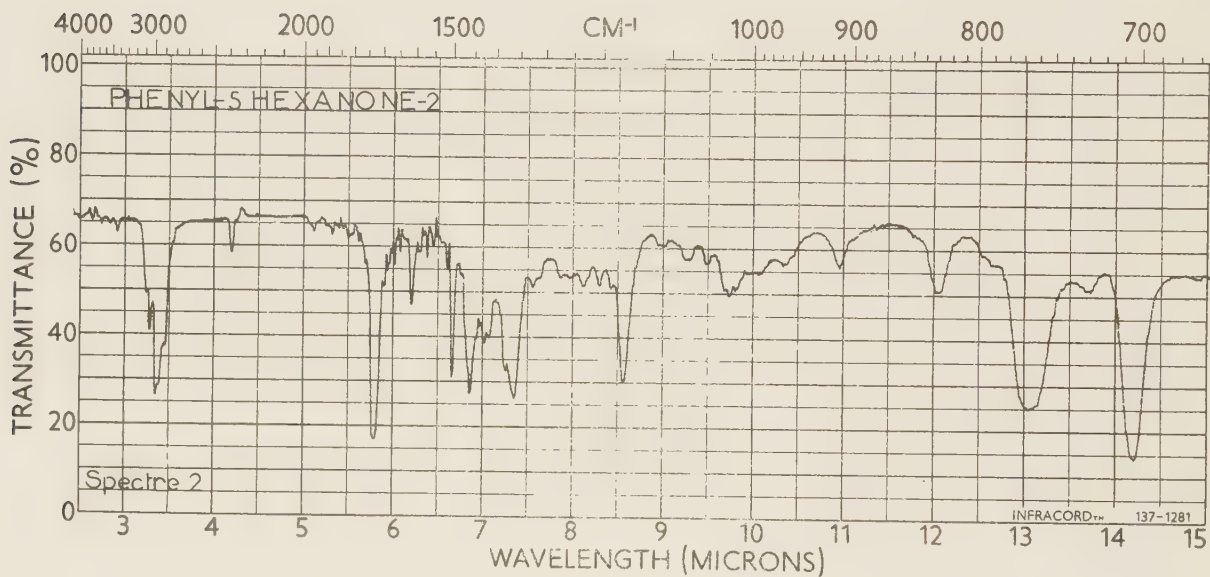
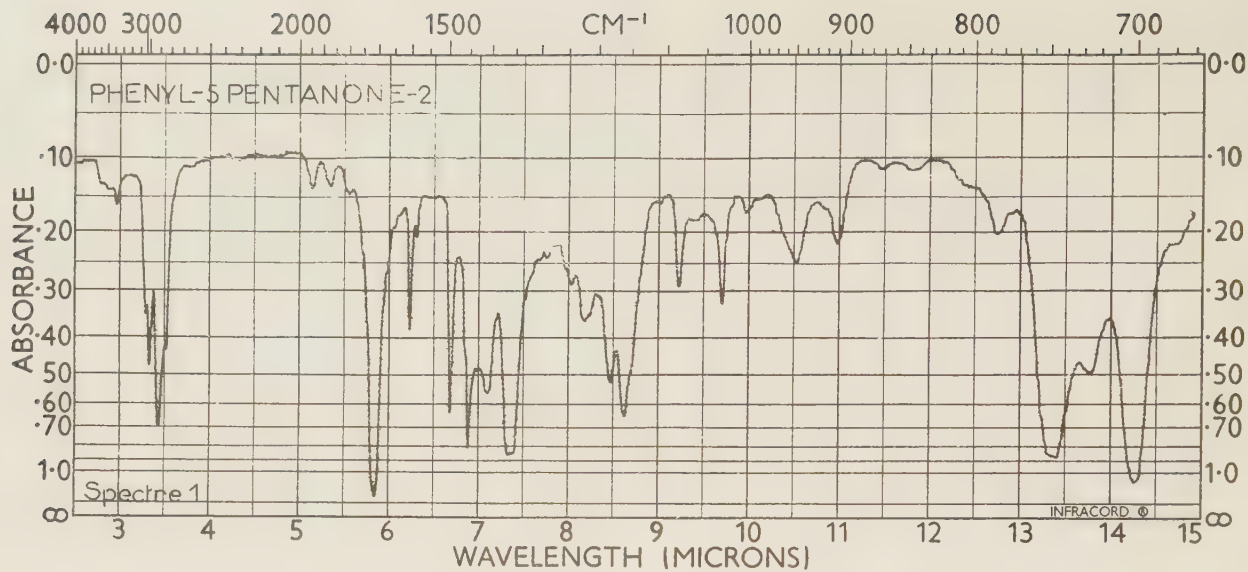
1 bande : $\delta = 1,97$, d'intensité = 3, correspondant aux 3 protons non couplés du système : $-\text{CO}-\text{CH}_3$

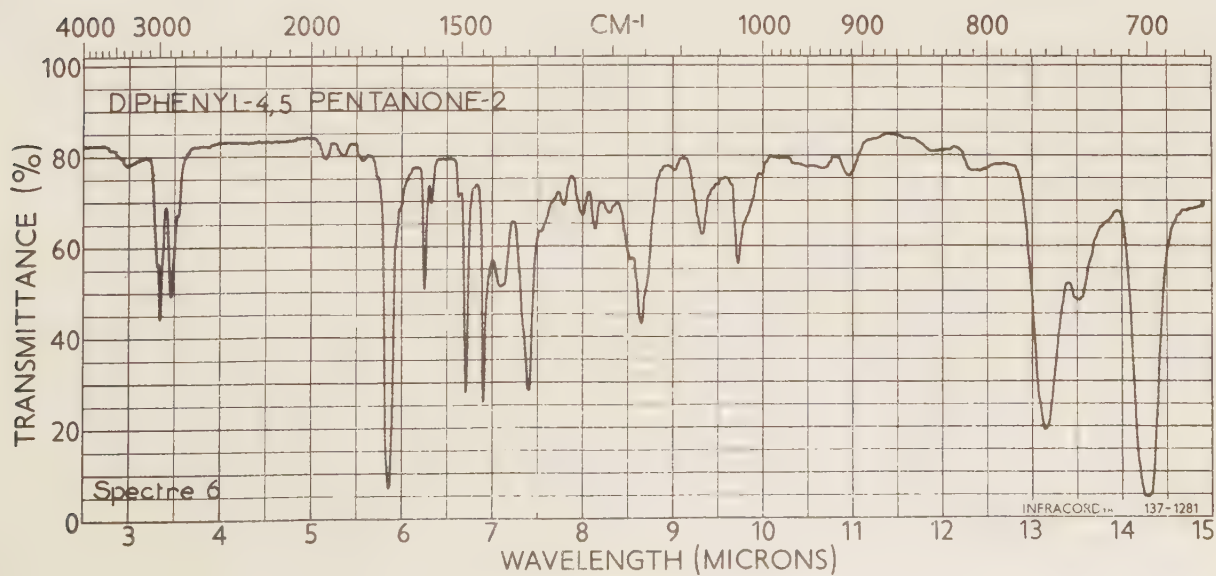
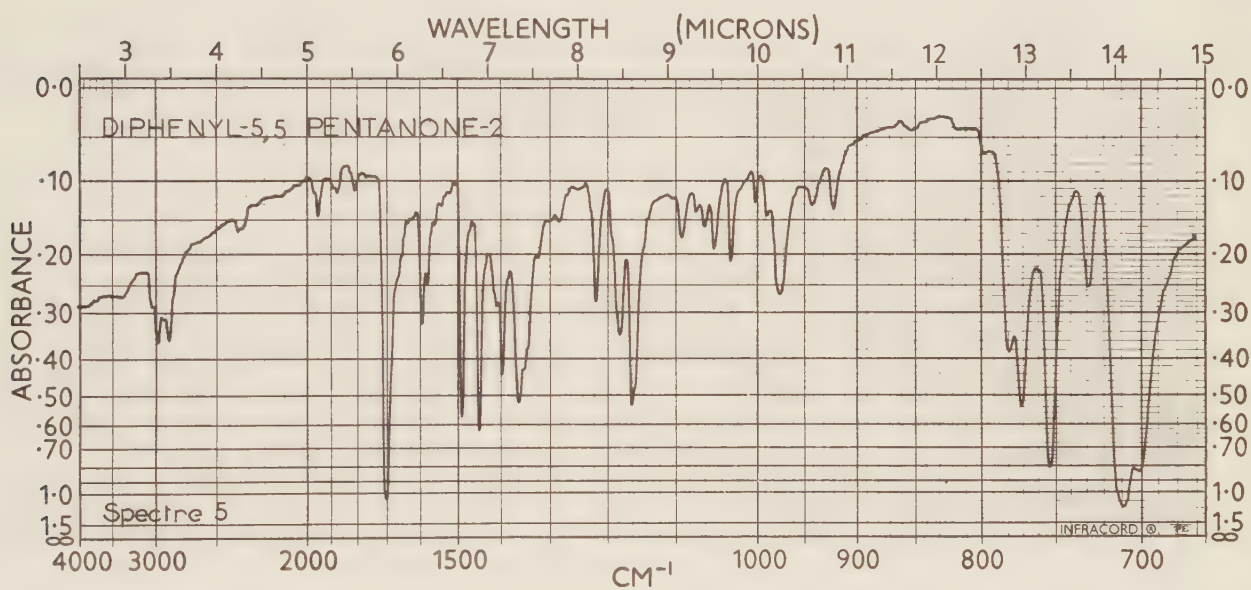
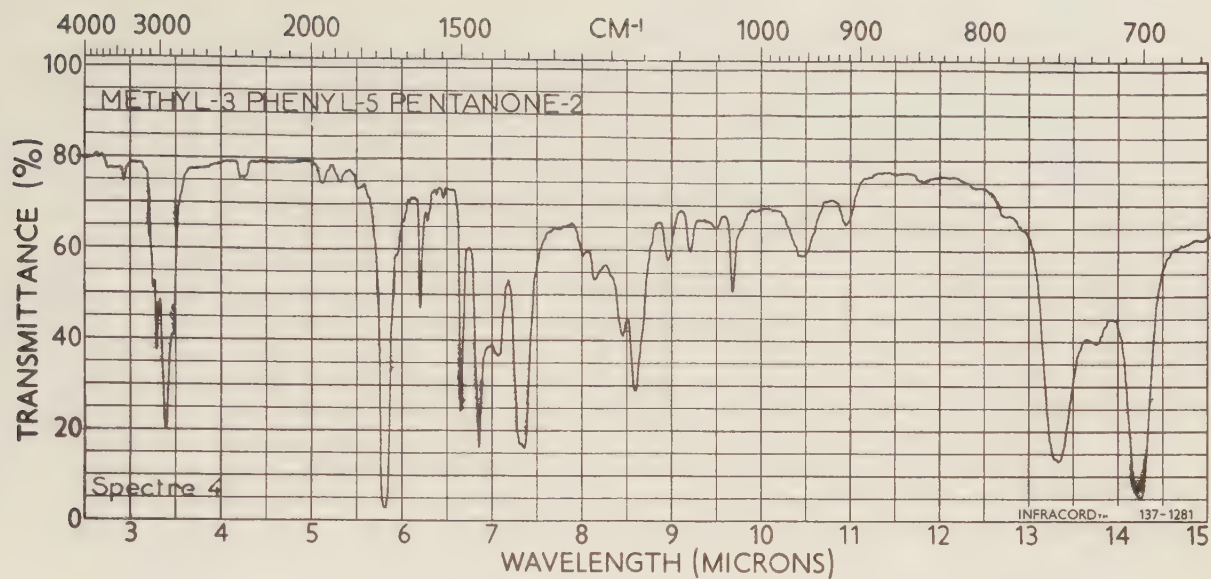
1 multiplet : $\delta = 1,52 - 2,54$, d'intensité = 4, correspondant aux 4 protons du système : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

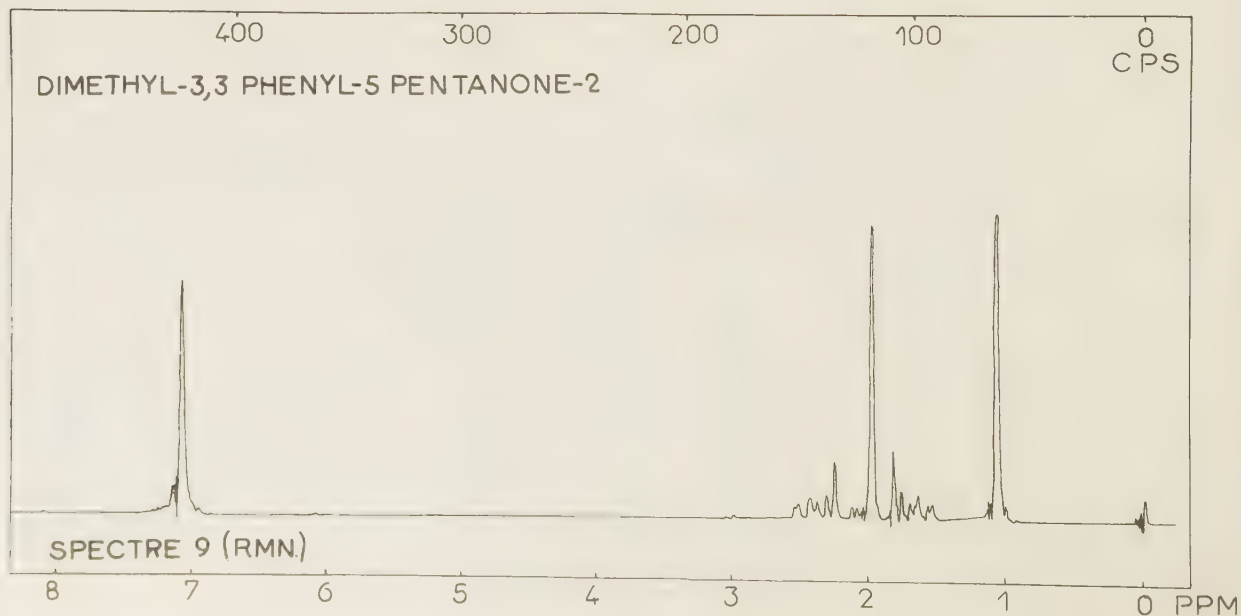
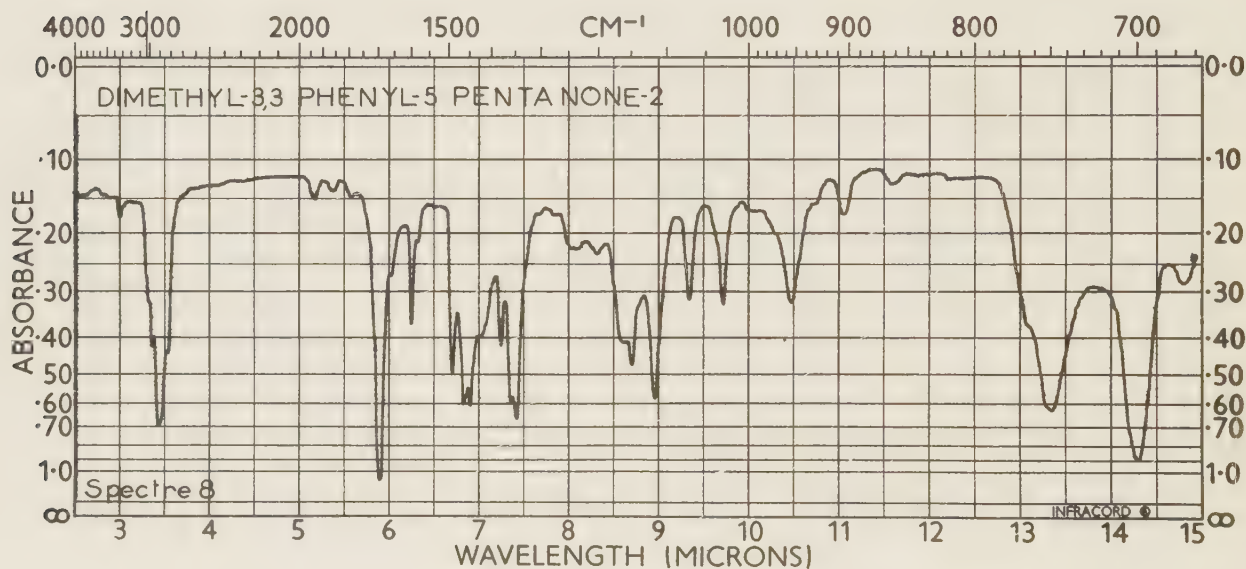
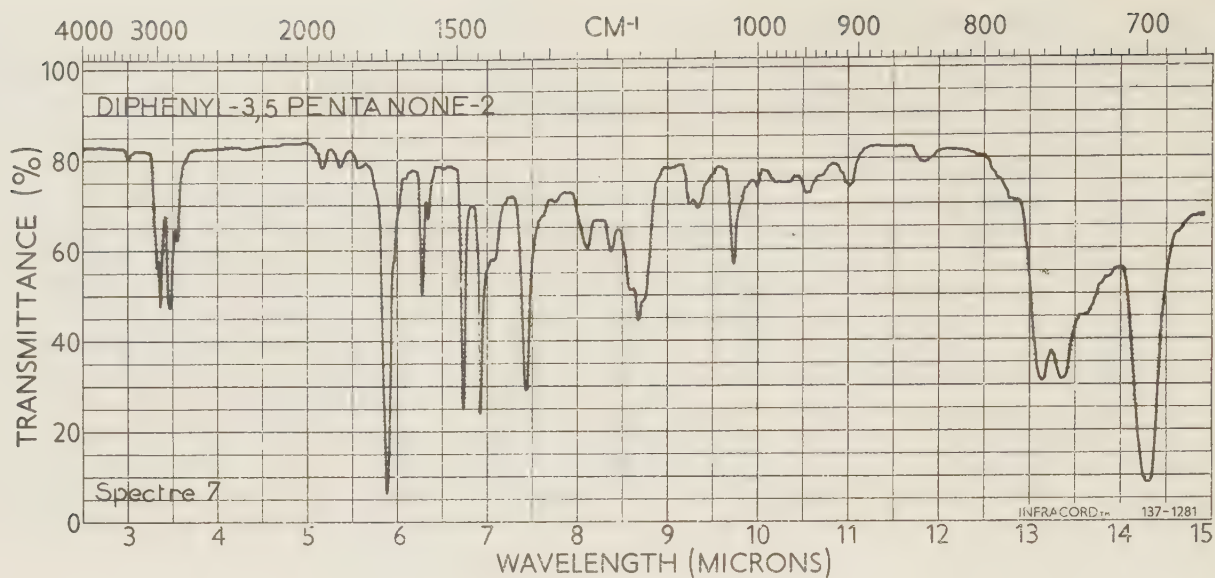
et 1 bande : $\delta = 7,07$, d'intensité = 5, correspondant aux 5 protons du groupement : $-\text{C}_6\text{H}_5$

SPECTRES INFRAROUGES
DES PHENYL-5 PENTANONES-2

SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DE LA DIMETHYL-3,3 PHENYL-5 PENTANONE-2





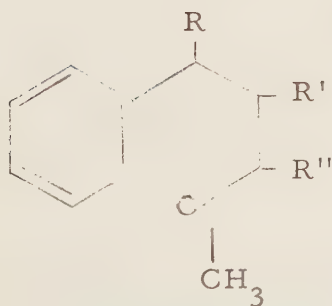


CHAPITRE II

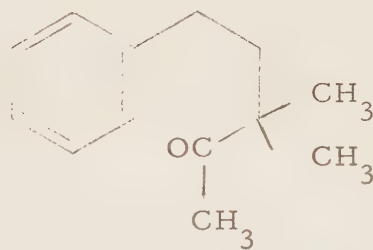
ETUDE DE LA CYCLODESHYDRATATION DES PHENYL-5 PENTANONES-2

Nous effectuerons, dans ce chapitre, l'étude de l'influence, sur la cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 (I), des substituants méthyle et phényle, placés en différentes positions de la chaîne latérale.

Dans le but de vérifier la contribution de l'énolisation sur le carbone 3, nous envisagerons également la cyclisation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 (II), cétone γ -arylée α -disubstituée.



(I)

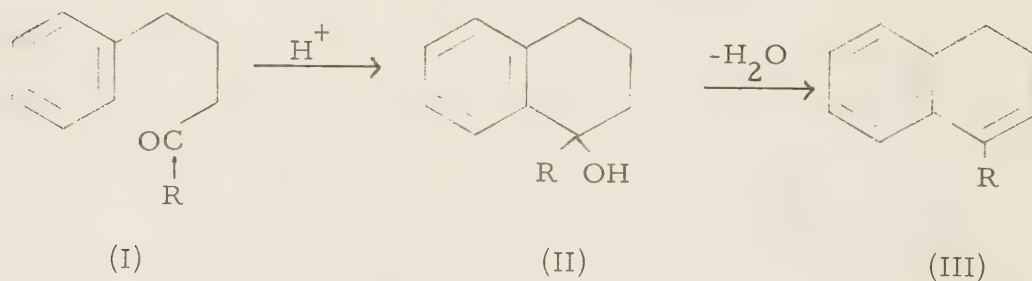


(II)

PARTIE THEORIQUE

De nombreux travaux ont été effectués, sur la cyclodéshydratation des cétones β - et γ - arylées, notamment par BRADSHER (2).

C'est une réaction qui s'effectue en milieu acide, à partir d'une cétone (I), avec formation, au cours d'une étape intermédiaire, d'un alcool cyclique (II), qui par déshydratation, aboutit à un composé (III) à caractère aromatique.



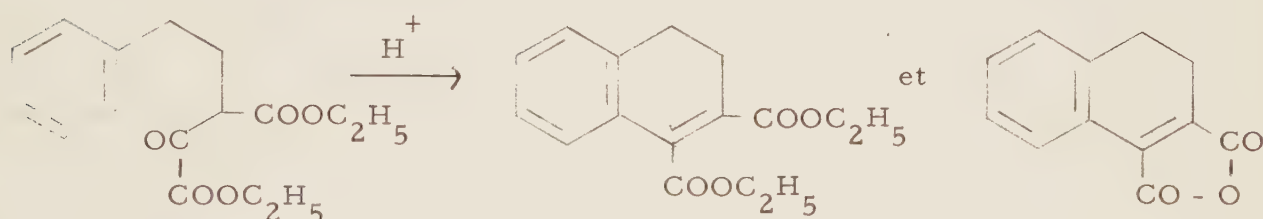
Suivant la nature des cétones β - ou γ -arylées engagées, cétones pouvant comporter des hétéroatomes entre la fonction carbonyle et le noyau phényle, la réaction conduit à des composés très diverses, dans la série aromatique ou hétérocyclique.

Des dérivés du naphthalène, du benzofuranne, du thionaphtène, de l'indole, de la quinoléine, du phénantrène, de l'anthracène et de l'acridine, ont été ainsi obtenus par différents auteurs, auxquels on pourra se reporter dans une note bibliographique de BRADSHAW (2).

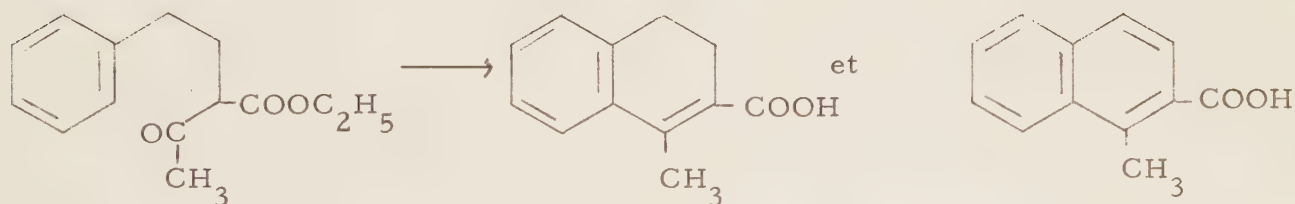
De nombreux dérivés de l'indène et du fluorène ont également fait l'objet de synthèse, par cette voie (19, 20, 21).

La série des cétones γ -arylées (I) conduisant à des dérivés dihydronaphtaléniques (III) n'a été, toutefois, abordée qu'incidemment.

AUWERS et MOLLER (22) effectuant la cyclodéshydratation du carboxy-3 oxo-2 phényl-5 pentanoate d'éthyle, en présence d'acide sulfurique, à une température de -15° , ont obtenu un mélange de dicarboxy-1,2 dihydro-3,4 naphthalène et d'anhydride correspondant. Effectuant l'opération à température ambiante, ils n'ont isolé que l'anhydride :

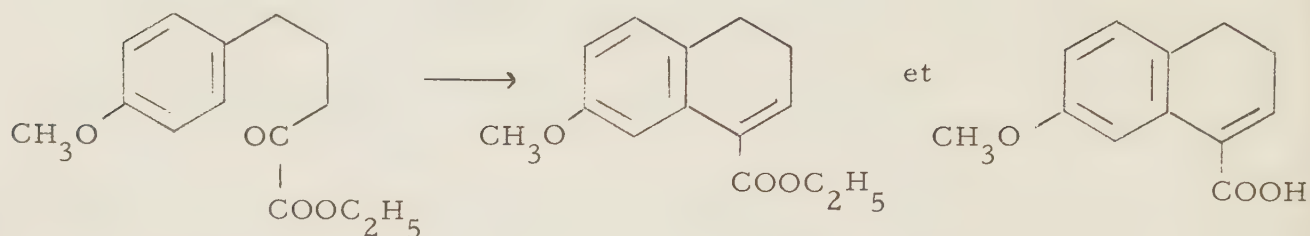


Les mêmes auteurs, traitant l'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, également par l'acide sulfurique, ont obtenu l'acide méthyl-1 dihydro-3,4 naphthoïque-2, en opérant à une température comprise entre -15° et -20° et l'acide méthyl-1 naphthoïque-2, en opérant à température ambiante.

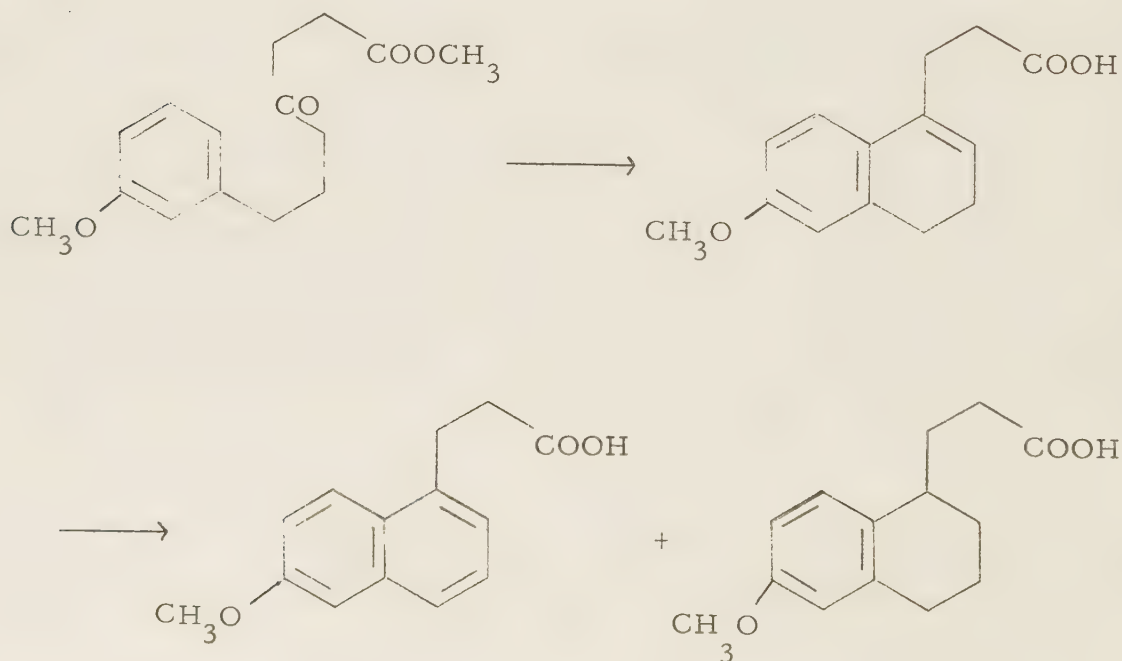


Par la suite, HERLSBERG et FIESER (23) ont repris la préparation de l'anhydride du dicarboxy-1,2 dihydro-3,4 naphthalène et GABARD et coll. (24), celle de l'acide méthyl-1 dihydro-3,4 naphthoïque-2, par des méthodes analogues.

D'autre part, FIESER et HOLMES (25), par action à chaud, de l'acide sulfurique à 65 % sur l'oxo-2 (méthoxy-4 phényl)-5 pentanoate d'éthyle, ont obtenu l'ester, partiellement hydrolysé, de l'acide méthoxy-7 dihydro-3,4 naphthoïque-1 :



Il faut noter également la cyclisation de l'oxo-4 (m-méthoxy-phényl)-7 heptanoate de méthyle, effectuée par ROBINSON et WALKER (26), en présence de chlorure d'aluminium. Les auteurs ont d'ailleurs constaté que la dialine formée était soumise à une réaction de dismutation.

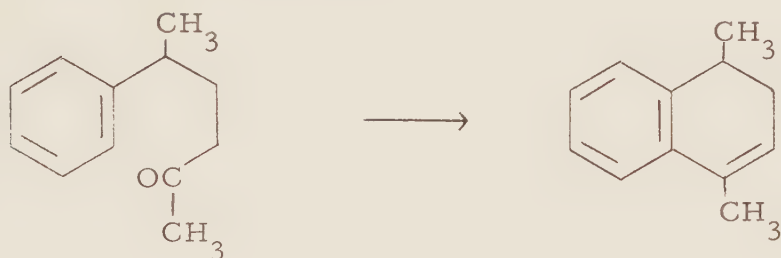


En ce qui concerne la cyclisation des cétones γ -arylées les plus simples, non substituées ou substituées uniquement par des groupements alcoyles, il faut noter la cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2, en

présence d'acide sulfurique concentré, réalisée par RAPSON et ROBINSON (4) qui ont signalé avoir obtenu le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène :

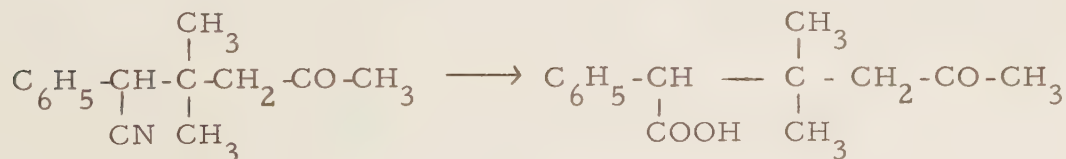


Il faut noter également la cyclisation de la phényl-5 hexano-2 en diméthyl-1,4 dihydro-3,4 naphthalène, effectuée par COLONGE et COLLOMB (27) à l'aide d'acide bromhydrique gazeux :



La réaction de cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 n'a cependant pas toujours abouti.

TUCKER et coll. (28) ne sont pas arrivés à cycliser le méthyl-2 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile, ni le diméthyl-2,2 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile, à l'aide d'un mélange acide acétique-anhydride acétique. Un mélange d'acide sulfurique, d'acide acétique et d'eau les a conduits uniquement à l'acide correspondant.



VIGIER et DREUX (1) d'une part et LONGERAY (29) d'autre part, ont confirmé ces échecs, en essayant de cycliser, au moyen du mélange de BRADSHAW, plusieurs composés analogues, comportant tous, le groupement carbonitrile en position α du groupement phényle. Ils ont obtenu, dans chaque essai, l'acide cétonique, par hydrolyse du nitrile, mais jamais l'acide dihydronaphtalène attendu. En traitant directement l'acide cétonique, ils n'ont pas abouti non plus à la cyclisation.

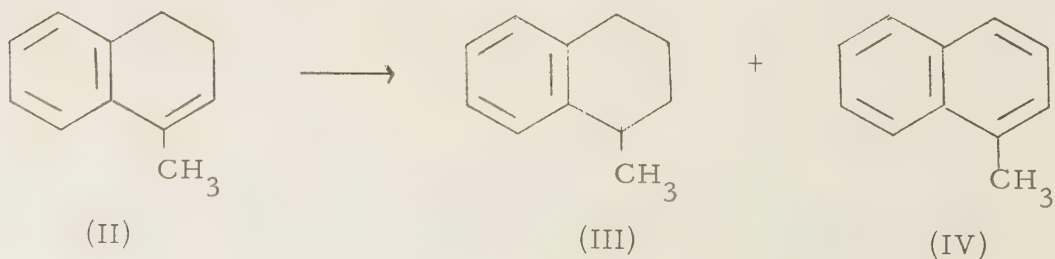
La nature et la position des substituants placés sur la chaîne latérale des cétones γ -arylées, semblent donc avoir une influence importante sur leur aptitude à la cyclodéshydratation.

Avant d'entreprendre l'étude comparative de la réaction à partir des phényl-5 pentanones-2, nous avons cyclodéshydraté la première cétone de la série, à savoir la phényl-5 pentanone-2 (I), suivant divers procédés, afin de choisir celui que nous utiliserions par la suite, et d'établir les conditions de la réaction :



Il faut d'abord faire une remarque importante, concernant les produits obtenus, après traitement :

Ayant repris, dans les mêmes conditions, l'essai effectué par RAPSON et ROBINSON (4), qui signalent avoir obtenu le méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalène (II), en traitant la phényl-5 pentanone-2 (I) par l'acide sulfurique à 85 %, à la température de 0° , nous n'avons pas obtenu ce composé mais uniquement ses homologues de dismutation, à savoir le méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène (III) et le méthyl-1 naphtalène (IV) :



Nous avons constaté par ailleurs que la cyclodéshydratation de cette même cétone (I), effectuée en présence d'agents acides autres que l'acide sulfurique, était également accompagnée d'une dismutation plus ou moins importante du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène (II) obtenu.

Notons que, d'une manière générale, les différentes cétones que nous avons traitées par le réactif de BRADSHER, ont conduit au mélange des dihydronaphtalènes correspondants et de leurs homologues tétraliniques et naphthaléniques provenant également d'une réaction de dismutation.

Nous effectuerons l'étude de cette dernière réaction, au cours du quatrième chapitre, ne considérant maintenant que la réaction de cyclodéshydratation.

I - Choix du procédé de cyclodéshydratation.

Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés pour la cyclodéshydratation des cétones β - ou γ -arylées, sont : l'acide sulfurique, l'acide bromhydrique gazeux, le chlorure d'aluminium et le mélange de BRADSHER (2). Ce dernier est un mélange préparé à partir de 700 cm³ d'acide acétique, 166 cm³ d'acide bromhydrique azéotropique et de 44 cm³ d'eau.

Nous avons vu, dans notre exposé bibliographique que l'agent de cyclodéshydratation le plus souvent utilisé, était l'acide sulfurique concentré. Nous avons remarqué notamment que RAPSON et ROBINSON (4) avaient employé ce réactif pour cycliser la phényl-5 pentanone-2.

Cependant la réaction effectuée en présence de cet acide, nous a paru trop rapide, même à basse température et difficile à contrôler, pour entreprendre une étude comparative des vitesses de réaction. D'autre part, on peut constater, d'après la différence entre le taux de cétone ayant réagi et le rendement molaire en produits cyclisés (tableau I) qu'il se forme, au cours de la réaction, une quantité relativement importante de produits secondaires. Nous avons, pour ces raisons, renoncé à utiliser ce réactif, par la suite.

L'acide bromhydrique gazeux a permis à BRADSHER (2) de réaliser la cyclodéshydratation de nombreuses cétones γ -arylées. COLONGE et COLLOMB (27) ont également fait appel à ce réactif pour cycliser la phényl-5 hexanone-2.

Les résultats que nous avons obtenus concernant la cyclisation de la phényl-5 pentanone-2 et de la phényl-5 hexanone-2 sont cependant

peu nets et peu reproductibles. Il nous a donc paru prudent de ne pas utiliser ce catalyseur.

COLONGE et coll. (19, 20) ont effectué la cyclodéshydratation des phényl-4 pentanones-2 et celle des aryl méthyl-2 cyclohexanones, en présence de chlorure d'aluminium.

La cyclisation de la phényl-5 pentanone-2 à l'aide de ce réactif, nous a conduit à des résultats différents, suivant la température à laquelle nous avons opéré. La réaction effectuée entre 60° et 65°, aboutit à un mélange d'une dizaine de composés inséparables par distillation. En opérant à température ambiante par contre, la réaction est moins complexe et le rendement en produits cyclisés est convenable (tableau I). L'emploi du chlorure d'aluminium à froid, semble donc favorable à la cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 envisagées.

Nous avons cependant préféré utiliser le mélange de BRADSHER, qui donne des résultats plus reproductibles, et permet ainsi de comparer plus facilement les rendements horaires de la réaction, à partir des différentes méthylcétones γ -arylées traitées.

Il faut d'ailleurs noter que les auteurs (30, 31, 32) qui ont effectué l'étude cinétique de la cyclodéshydratation de certaines cétones arylées, ont en général, utilisé ce mélange, comme milieu réactionnel.

La concentration de la cétone engagée étant faible, celle-ci est soluble dans le milieu, ce qui favorise une catalyse homogène.

II - Facteurs de la réaction.

1° - Concentration des réactifs :

Nous avons effectué plusieurs essais de cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2, dans le mélange de BRADSHER, à des concentrations différentes. Nous avons constaté, d'un essai à un autre, qu'en diminuant de moitié la quantité de cétone engagée par rapport à un même volume de mélange acide, les rendements molaires en produits cyclisés étaient du même ordre, pour des températures et des temps de réaction identiques. La concentration en produit de départ étant faible et la vitesse de réaction étant du premier ordre par rapport à celui-ci, comme l'a montré BERLINER (30), il paraît normal qu'elle n'ait que peu d'influence.

Notons que par la suite, nous avons en général, effectué nos essais à des concentrations de 0,5 ou 0,25 mole par litre.

2° - Température de la réaction :

Nous avons effectué tous nos essais à la température de reflux du mélange réactionnel.

3° - Temps de réaction :

Nous basant sur plusieurs essais effectués à partir de la phényl-5 pentanone-2, nous avons fixé à vingt heures ou quarante heures, le temps pendant lequel nous ferions réagir les cétones engagées.

TABLEAU I

CYCLODESHYDRATATION DE LA PHENYL-5 PENTANONE-2 EN PRESENCE DE DIFFERENTS
REACTIFS ACIDES

Agent cyclodéshydratant	Quantité de réactifs	T° de la réaction	Temps de la réaction	Rdt molaire en cétone cyclisée	Composition des produits en % (II) (III) (IV)	Taux de cétone ayant réagi
H ₂ SO ₄ à 85 %	0,1 mole de (I) 120 cm ³ de H ₂ SO ₄	0°	1/2 h	56 %	0 57,5 42,5	100 %
HBr gazeux	0,1 mole de (I) 180 cm ³ de CH ₃ COOH HBr bulle à bulle	5°	27 h	(b)	(b) (b) (b)	73 %
AlCl ₃	0,1 mole de (I) 0,3 mole de AlCl ₃	25°	4 h	53 %	34,2 34,2 31,6	90 %
Réactif de Bradsher	0,1 mole de (I) 200 cm ³ de réactif	115°	20 h	53,7 %	6 47 47	75 %
	0,05 mole de (I) 200 cm ³ de réactif	115°	20 h	52,8 %	53 44,2 50,5	73 %

- (I) phényl-5 pentanone-2 (a) Etant donné qu'à une mole de produit de dismutation correspond une mole de produit de cyclodéshydratation, le rendement molaire en cétone cyclisée correspond à la somme des rendements molaires en II, III et IV.
- (II) méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène
- (III) méthyl-1 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène
- (IV) méthyl-1 naphtalène
- (b) La présence d'impuretés ne nous a pas permis de confirmer la nature des produits et d'établir les résultats.

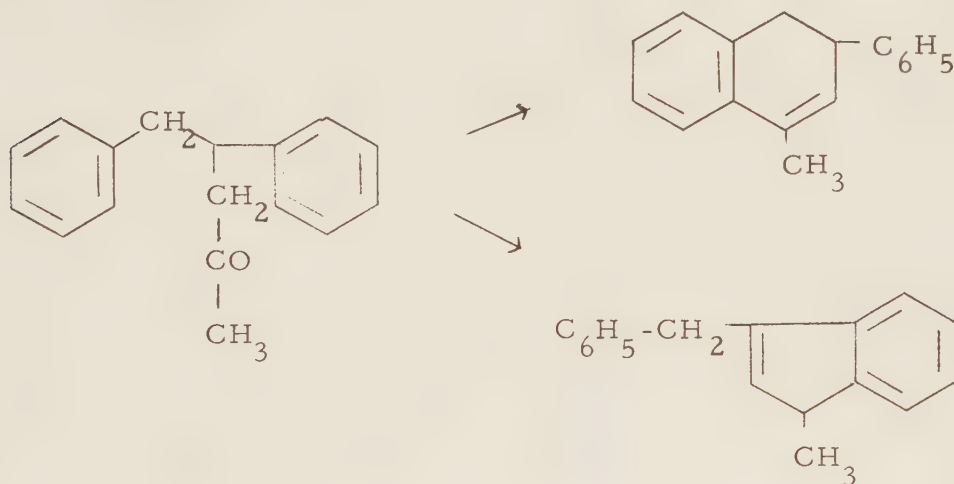
III - Résultats - Influence de la nature et de la position des substituants.

1° - Cas des phényl-5 pentanones-2 monosubstituées par un groupement méthyle ou phényle, en position 3-4 ou -5 :

Nous avons donc traité, par le mélange de BRADSHER, les différentes phényl-5 pentanones-2 substituées par un groupement méthyle ou phényle sur la chaîne extracyclique.

Nous avons obtenu, dans chaque cas, les dérivés dihydronaphtaléniques correspondants accompagnés de leurs homologues tétraliniques et naphtaléniques, provenant comme nous l'avons vu, d'une réaction de dismutation.

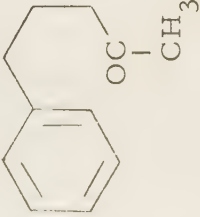
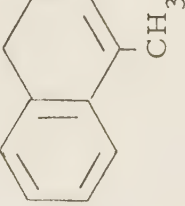
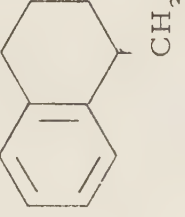
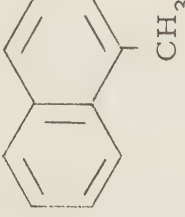
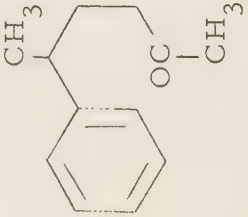
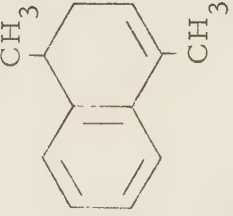
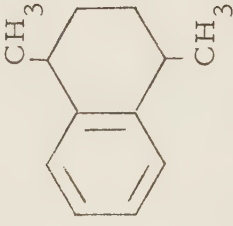
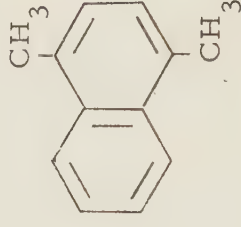
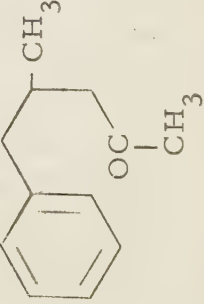
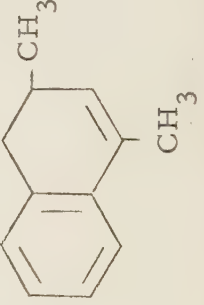
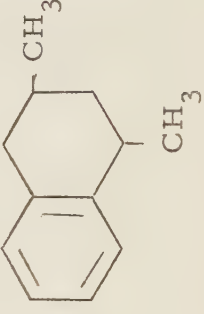
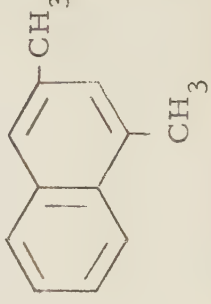
Il est à noter que, dans le cas de la diphenyl-4,5 pentanone-2, cétone à la fois β et γ -arylée, la réaction pouvait conduire à l'obtention du benzyl-3 méthyl-1 indène, à côté du méthyl-1 phényl-3 dihydro-3,4 naphtalène attendu, les deux noyaux phényle de la cétone pouvant être attaqués :



En fait, nous n'avons pas constaté la présence du dérivé indénique.

Les différents résultats sont rassemblés dans les tableaux (II) et (III), Il faut noter, dans le tableau (III), que le rendement molaire en cétone cyclisée correspond à la somme des rendements molaires en dérivés dihydronaphtalénique, tétrahydronaphtalénique et naphtalénique correspondants.

TABLEAU II

Cétones traitées		Hydrocarbures obtenus	
Phényl-5 pentanone-2 	Méthyl-1 dihydro-3, 4 naphthalène 	Méthyl-1 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène 	Méthyl-1 naphtalène 
Phényl-5 hexanone-2 	Diméthyl-1, 4 dihydro-3, 4 naphthalène 	Diméthyl-1, 4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène 	Diméthyl-1, 4 naphtalène 
Méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 	Diméthyl-1, 3 dihydro-3, 4 naphthalène 	Diméthyl-1, 3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène 	Diméthyl-1, 3 naphthalène 

Méthyl-3 phényl-5 pentanone-2		Diméthyl-1, 2 dihydro-3, 4 naphthalène		Diméthyl-1, 2 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène		Diméthyl-1, 2 naphthalène	
Diphényl-5, 5 pentanone-2		Méthyl-1 phényl-4 dihydro-3, 4 naphthalène		Méthyl-1 phényl-4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène		Méthyl-1 phényl-4 naphthalène	
Diphényl-4, 5 pentanone-2		Méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphthalène		Méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène		Méthyl-1 phényl-3 naphthalène	
Diphényl-3, 5 pentanone-2		Méthyl-1 phényl-2 dihydro-3, 4 naphthalène		Méthyl-1 phényl-2 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène		Méthyl-1 phényl-2 naphthalène	

TABLEAU III

Cétone	Temps de réaction (en heure)	Rdt molaire (%) (en cétone cyclisée)	Composition (en %) des produits obtenus			Taux (%) de cétone ayant réagi
			Dialine	Tétraline	Naphtalène	
Phényl-5 pentanone-2 (I a)	20	53, 5	(II a) 6	(III a) 47	(IV a) 47	79
	20	53	5, 3	44, 2	50, 5	80
Phényl-5 hexanone-2 (I b)	20	63, 5	(II b) 10, 5	(III b) 43	(IV b) 46, 5	89
	20	62, 5	7, 5	47, 5	45	94
Méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 (I c)	20	76	(II c) 0	(III c) 53, 5	(IV c) 46, 5	100
	20	83	7	45	48	100
Méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 (I d)	20	49	(II d) 32	(III d) 23	(IV d) 45	67
	40	66	26, 5	19, 5	54	85
Diphényl-5, 5 pentanone-2 (I e)	20	48, 5	(II e) 48	(III e) 23	(IV e) 29	78
	40	58, 5	27	33	40	90
Diphényl-4, 5 pentanone-2 (I f)	20	57	(II f) 0	(III f) 51, 5	(IV f) 48, 5	93
	40	63	0	50, 5	49, 5	94, 5
Diphényl-3, 5 pentanone-2 (I g)	20	26, 5	(II g) 67	(III g) 20, 3	(IV g) 12, 7	47, 5
	20	28	71, 5	15	13, 5	51
	40	41	66, 5	19	14, 5	64

Dans tout ce qui suit, nous entendrons par réactivité des cétones engagées, leur rapidité à la cyclisation. Nous dirons qu'une cétone est plus réactive qu'une autre, si dans des conditions identiques, elle conduit à un taux de transformation en produits de cyclodéshydratation plus grand.

On remarque, d'après les résultats obtenus, que les cétones (I b), (I c), (I d) substituées par un groupement méthyle, réagissent plus vite que les cétones (I e), (I f), (I g) substituées par un groupement phényle, pour une même position du substituant.

D'autre part, l'ordre de réactivité des cétones, suivant la place des substituants est le même, quand on remplace les groupements méthyles par les groupements phényles :

Les phényl-5 pentanones-2 (I c) et (I f) ayant l'un ou l'autre des substituants envisagés, en position β de la fonction carbonyle, sont les plus réactives.

Les cétones (I b) et (I e), portant la substitution en γ de la fonction carbonyle, subissent moins rapidement la cyclisation.

Enfin les cétones (I d) et (I g), qui sont substituées en α du groupement carbonyle, sont les moins aptes à réagir.

Si on prend la phényl-5 pentanone-2 comme cétone de référence, on remarque que la substitution par un groupement méthyle ou phényle en position β de la fonction carbonyle ou par un groupement méthyle en position γ , favorise la réactivité ; au contraire, la substitution par un groupement méthyle ou phényle en position α de la fonction carbonyle ou d'un groupement phényle en position γ , défavorise la réactivité.

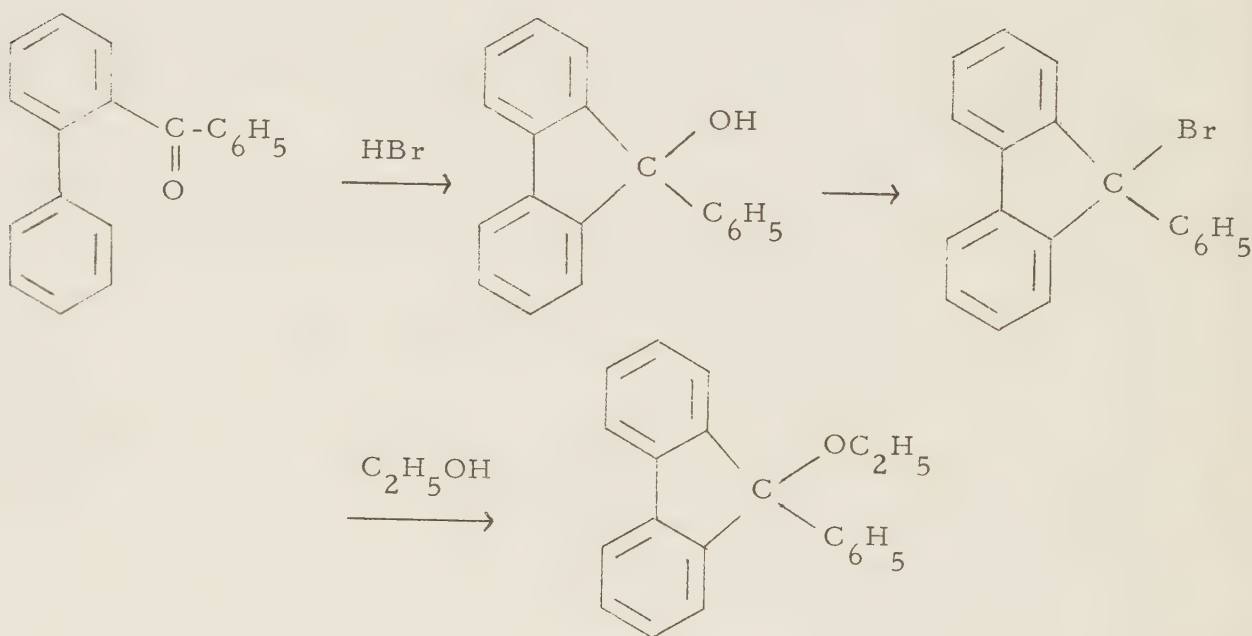
Nous donnons ci-après, un classement des phényl-5 pentanones-2 selon leur aptitude décroissante à la cyclodéshydratation.

Cétones	Nature et position des substituants par rapport à -CO
Méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 (I c)	Méthyle en β
Phényl-5 hexanone-2 (I b)	Méthyle en γ
Diphényl-4, 5 pentanone-2 (I f)	Phényle en β
Phényl-5 pentanone-2 (I a)	
Méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 (I d)	Méthyle en α
Diphényl-5, 5 pentanone-2 (I e)	Phényle en γ
Diphényl-3, 5 pentanone-2 (I g)	Phényle en α

2° - Cas d'une phényl-5 pentanone-2 disubstituée en α du groupement carbonyle. Cyclisation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 :

Dans le but de savoir si une cétone γ -arylée non éno-lisable était susceptible d'être cyclisée, BRADSHER et SMITH (33) ont traité l'orthophénylbenzophénone par l'acide bromhydrique azéotropique, puis ont fait réagir le composé obtenu, supposé être le bromo-9 phényl-9 fluorène, avec l'alcool éthylique.

Ils ont obtenu finalement l'étoxy-9 phényl-9 fluorène, prouvant ainsi que la réaction n'impliquait pas nécessairement l'énolisation préalable de la cétone engagée.

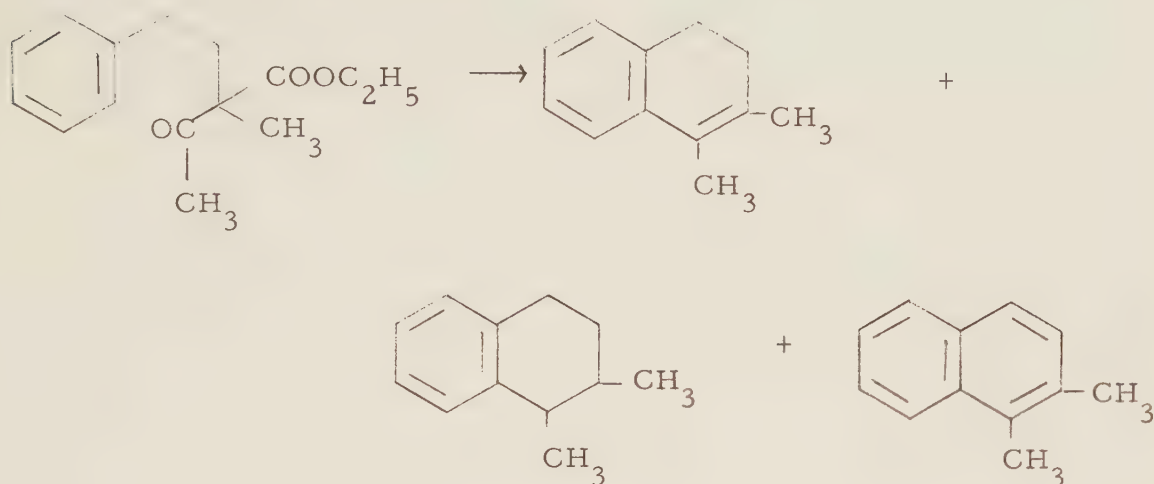


Nous avons voulu vérifier qu'il en était de même, dans le cas d'une phényl-5 pentanone-2 disubstituée en α du groupement carbonyle et par conséquent, non éno-lisable, en direction du carbone C₃, position privilégiée.

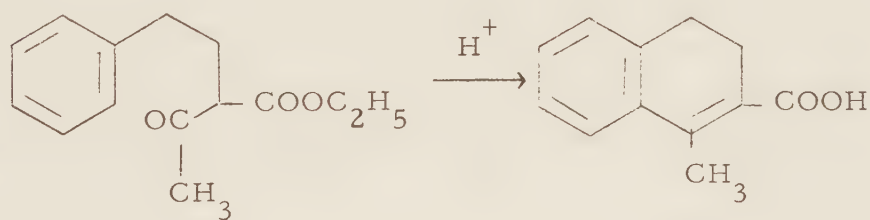
Nous avons d'abord traité, par le mélange de BRADSHER, l'acétyl-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, préparé au cours d'une étape de synthèse de la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 (chapitre I).

La cyclisation de cet ester cétonique est précédée par l'hydrolyse de la fonction ester et la décarboxylation de l'acide β -cétonique

formé, de sorte que l'on obtient, en fin de réaction, les produits de cyclodéshydratation de la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2, déjà mentionnés.



Ce résultat ne semblait pas évident, si on tient compte du fait qu'AUWERS et MOLLER (22) ont obtenu l'acide méthyl-1 dihydro-3,4 naphthoïque-2 par cyclodéshydratation de l'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle en milieu acide, prouvant ainsi que l'hydrolyse d'un ester β -cétonique γ -arylé n'intervenait pas nécessairement avant sa cyclisation.

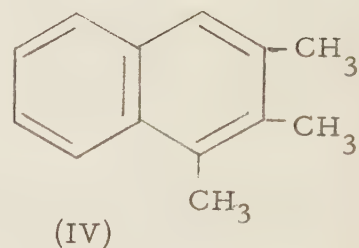
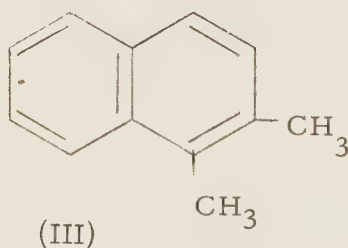
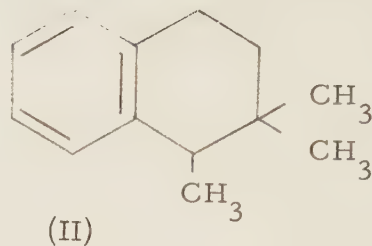
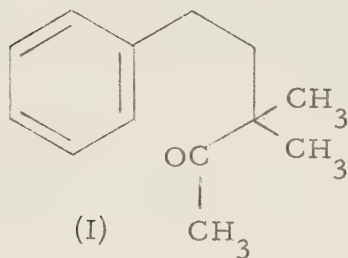


Les essais de cyclisation de l'acétyl-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle effectués en présence d'acide sulfurique et de chlorure d'aluminium, n'ont pas abouti.

Nous avons alors traité la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 par le mélange de BRADSHAW d'une part, et par l'acide bromhydrique azéotropique, d'autre part.

En présence du premier réactif, nous n'avons obtenu aucun produit de cyclisation après 28 heures de chauffage à reflux et avons récupéré une grande partie de la cétone engagée.

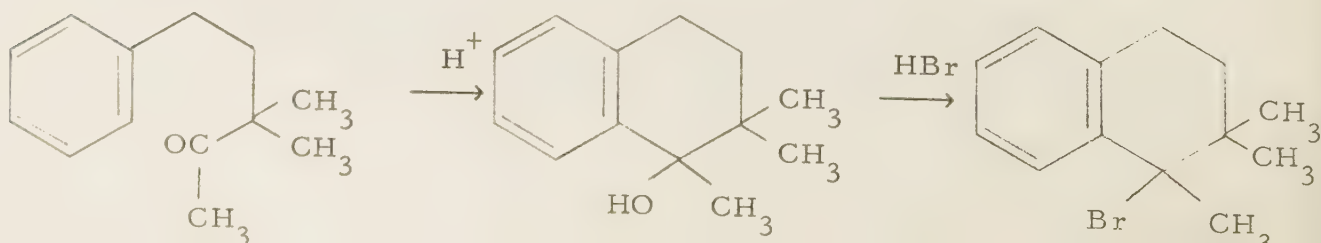
Portée au reflux dans l'acide bromhydrique azéotropique, par contre, la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 est soumise à une réaction de cyclisation et conduit à un mélange de triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (II), de diméthyl-1,2 naphthalène (III) et de triméthyl-1,2,3 naphthalène (IV).

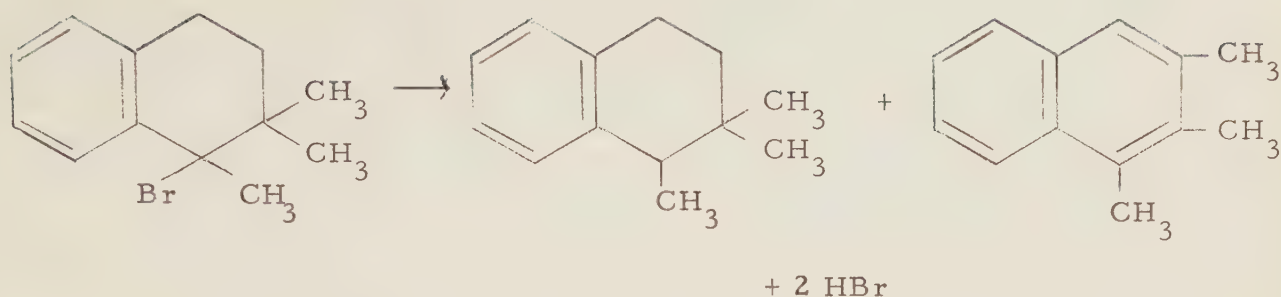


Cétone engagée	Produits de la réaction (composition en %)	Rdt molaire (%) en cétone cyclisée
Diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 (I)	(II) 46,5 (III) 43,5 (IV) 10	62

Le triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène et le triméthyl-1,2,3 naphthalène semblent provenir de la dismutation, par transfert d'ion hydrure, d'un dérivé hydroaromatique, que nous n'avons pas isolé, probablement le bromo-1 triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène.

Cette dismutation serait accompagnée d'un réarrangement du type -1,2 par migration d'un ion méthyle.





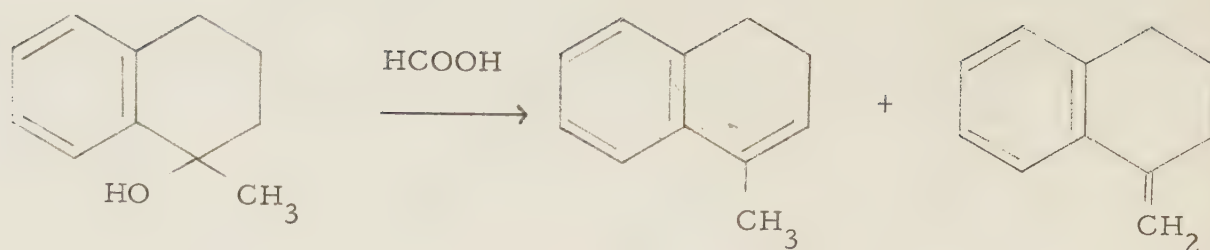
Durant cette migration, il semble que la majeure partie des ions méthyles soient remplacés par des protons provenant de l'acide bromhydrique, ce qui expliquerait la formation du diméthyl-1,2 naphthalène. Nous avons d'ailleurs constaté la formation de bromure de méthyle, au cours de la réaction, ce qui tendrait à confirmer cette hypothèse. Notons qu'il est peu probable qu'il y ait élimination directe de bromure de méthyle à partir du bromo-1 triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène. Aucun exemple de ce type n'est connu.

Quelqu'en soit le mécanisme intime, mécanisme que nous essayerons d'élucider au cours du quatrième chapitre, la réaction conduit à la cyclodéshydratation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2, cétone non énoisable à partir du carbone 3. L'absence de diméthyl-2,2 méthylène-1 tétralène, dans les produits de la réaction, semble également interdire le passage par une forme énolique en direction du carbone 1. Ces résultats confirment donc les travaux de BRADSHER et SMITH (33).

IV - Structure des produits obtenus par cyclisation des phényl-5 pentanones-2.

La cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2, mise à part la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2, nous a conduit aux méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes correspondants dont certains sont connus.

AUWERS (34) effectuant la déshydratation du méthyl-1 tétralol-1 en présence d'acide formique, a signalé avoir obtenu un mélange de méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène et de méthylène-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène. La preuve de la présence de ce dernier hydrocarbure, a été faite, par son oxydation en tétralone-1.



Il semblait donc également possible d'obtenir, pour chacune de nos réactions, un mélange de méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène et de méthylène-1 tétrahydronaphtalène correspondants.

En fait nous n'avons isolé, dans chaque cas, que le dérivé méthyldihydronaphtalénique.

L'obtention d'un pic unique par chromatographie gazeuse du produit recueilli, et l'absence de bande méthylène, en spectrographie infrarouge, nous a prouvé l'absence du dérivé méthylène tétrahydronaphtalénique.

La nature des composés dihydronaphtaléniques obtenus a, d'autre part, été confirmée par l'obtention simultanée, dans les produits de la réaction, des dérivés tétrahydronaphtaléniques et naphthaléniques correspondants.

En ce qui concerne la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2, elle nous a conduit, par traitement avec l'acide bromhydrique azéotropique, à un mélange de trois composés, dont deux ont été facilement identifiés. Il s'agit du diméthyl-1,2 naphthalène et du triméthyl-1,2,3 naphthalène, produits connus.

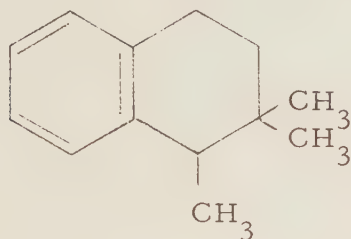
D'après la nature de ces deux composés qui semblent provenir de la dismutation d'un dérivé hydronaphtalénique que nous n'avons pas isolé, nous avons supposé que le troisième était un dérivé tétrahydronaphtalénique.

Son spectre ultraviolet analogue aux spectres ultraviolets des tétralines que nous avons déjà obtenues, a confirmé cette hypothèse.

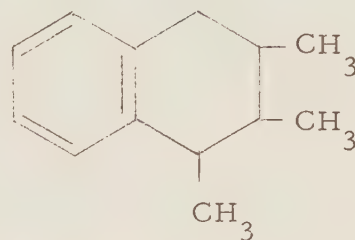
En outre, ce produit correspond, d'après son analyse, à une triméthyl tétraline.

Nous avons à choisir entre le triméthyl-1,2,2 tétrahydro-

1,2,3,4 naphthalène (I) et le triméthyl-1,2,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (II) suivant qu'il y ait eu, ou non, migration d'un groupement méthyle au cours de l'étape réactionnelle conduisant à ce composé.



(I)



(II)

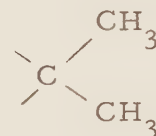
Le spectre de R. M. N. nous a permis de faire ce choix et de montrer qu'il s'agissait du triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (I).

Spectre R. M. N. du triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène :

Fréquence : 60 Mc/s ; Solvant : tétrachlorure de carbone ; Référence : tétraméthyl-silane (Spectre N° 51).

Il met en évidence :

- 1 bande : $\delta = 0,91$; d'intensité = 6
correspondant aux 6 protons non couplés du système.



- 1 doublet : $\delta = 1,1$; ($J = 7$ c. p. s.) ; d'intensité = 3
correspondant aux 3 protons couplés du groupement méthyle dans le système >CH-CH_3

- 3 multiplets assez mal définis $\delta \sim 1,55 ; 2,40 ; 2,70$; d'intensité = 5

correspondant aux 5 protons qui restent sur le noyau cyclanique.

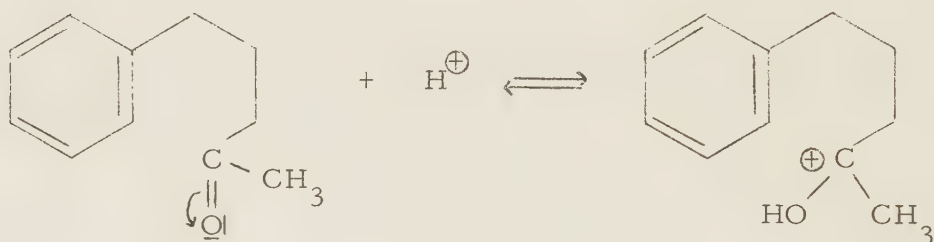
- et enfin 1 bande : $\delta = 6,97$; d'intensité = 4
correspondant aux 4 protons du noyau aromatique.

V - Mécanisme de la cyclodéshydratation.

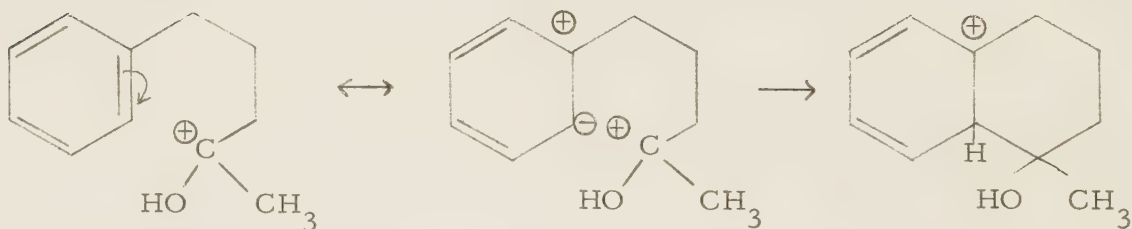
Le mécanisme de la cyclodéshydratation des cétones β - ou γ -arylées, proposé par BRADSHER (2) semble convenir à la cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2.

Ce mécanisme fait intervenir :

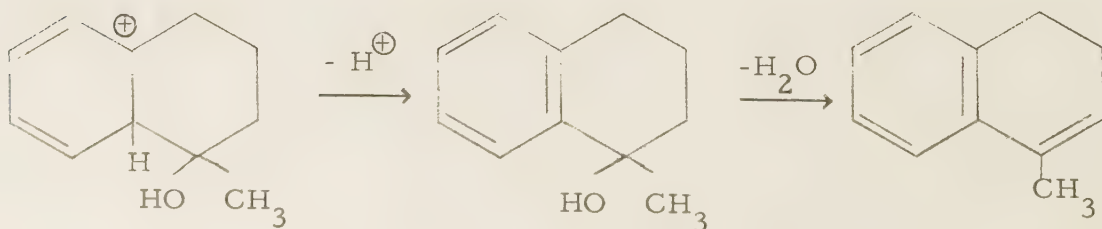
Dans une première étape, la formation de l'acide conjugué de la cétone, par attaque d'un proton :



Ensuite, la cyclisation de cet acide conjugué, par attaque électrophile intramoléculaire du carbone positif, sur le noyau :



Enfin, la formation du dihydronaphtalène attendu, par libération d'un proton et par déshydratation du tétralol formé :



En présence de réactif de BRADSHER, il semble probable que le groupement -OH soit remplacé, à un moment ou à un autre, par un atome de brome, et que le dihydronaphtalène obtenu résulte finalement d'une débromhydratation plutôt que d'une déshydratation.

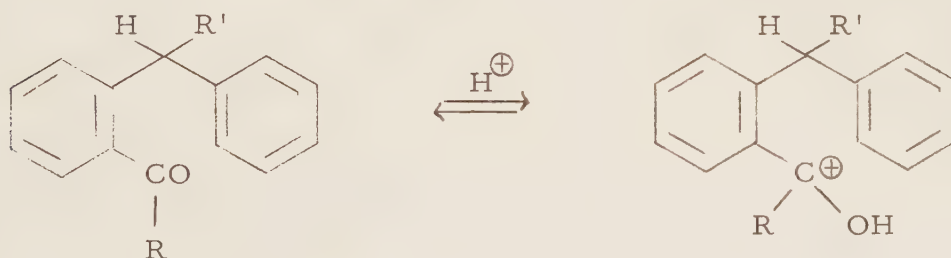
Nous avons, en effet, constaté la présence d'une petite quantité de dérivé bromé, dans les produits de cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2, que nous supposons être le bromo-1 méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène, mais nous n'avons pas pu l'isoler pur.

Le mécanisme proposé par BERGMANN (35), faisant intervenir l'énolisation préalable de la cétone traitée, ne semble pas devoir être retenu, puisque comme nous l'avons vu, des cétones non énolisables comme l'orthophénylbenzophénone (33) ou, dans notre série, la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2, ont pu être cyclodéshydratées.

Discussion.

L'influence des substituants portés par le groupement carbonyle ou par le noyau aromatique des cétones β - ou γ -arylées, a fait l'objet de plusieurs études qui permettent de confirmer le mécanisme proposé.

BERLINER (30) d'une part, et BRADSHER et VINGELLIO (31) d'autre part, ont étudié l'influence de certains groupements alcoyles ou aryles portés par le carbone de la fonction carbonyle des orthobenzylphénones, en effectuant la cinétique de cyclodéshydratation de ces cétones, en présence du réactif de BRADSHER.



($R' = \text{H ou } \text{CH}_3$; $R = \text{H, CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_5, \text{ etc.} \dots$).

Ils ont constaté une diminution de la vitesse de réaction, au fur et à mesure que la condensation en carbone du substituant R augmente, jusqu'au n-butyle, après quoi cette vitesse reste constante.

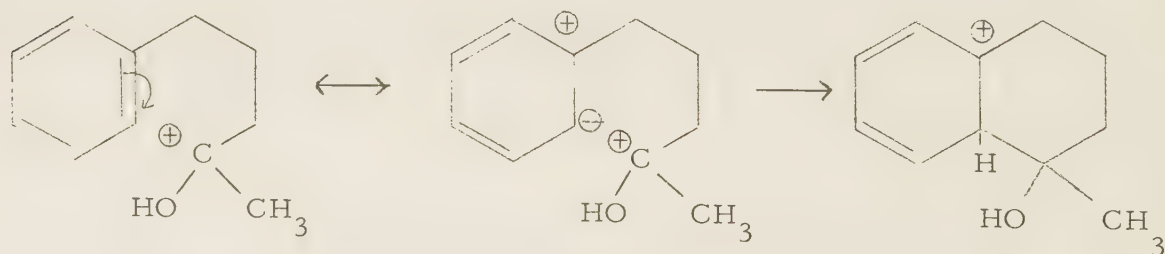
Ils ont attribué cette variation au fait que l'effet inductif positif de R augmente lorsque R augmente puis reste sensiblement constant, à partir d'une certaine longueur de la chaîne. Plus l'effet inductif de R devient important, moins la charge effective de l'acide conjugué de la cétone est positive et moins la cyclisation est apte à se produire.

Il est probable également que l'encombrement stérique intervienne.

VINGELLIO et VAN OOT (32) puis COLONGE et SIBEUD (20) ont étudié quant à eux, l'influence des substituants portés par le noyau de certaines cétones β - ou γ -arylées, sur leur aptitude à la cyclodéshydratation.

Ils ont constaté que les substituants qui augmentent la densité électronique au voisinage du carbone aromatique sur lequel réagit le carbonyle, favorisent la réaction. Ceux qui, au contraire, diminuent cette densité, gênent la réaction.

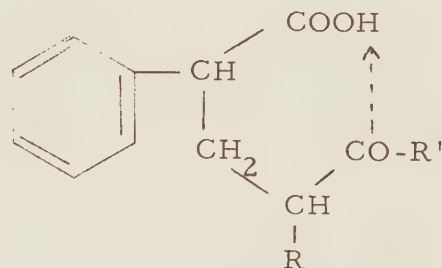
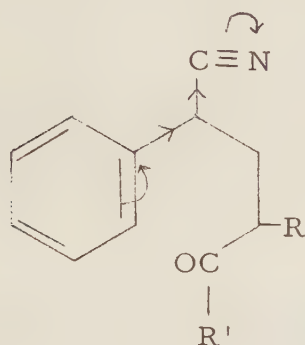
Ce fait semble normal, si on considère que l'étape réactionnelle qui concerne la cyclisation, implique une polarisation du noyau, avec apparition d'une charge négative sur le carbone envisagé.



L'influence des substituants portés par les atomes de carbone placés entre le noyau et la fonction carbonyle n'a pas été étudiée de façon systématique.

VIGIER et DREUX (1) ont remarqué que les phényl-5 pentanones-2 substituées par un groupement carbonitrile en α du noyau phényle, n'étaient pas aptes à la cyclodéshydratation. Il semble que ce substituant, par ses effets mésomère et inductif négatifs, empêche la polarisation du noyau,

étape préalable à la cyclisation. Il se peut également, comme l'a fait remarquer LONGERAY (29) que la fonction acide résultant de l'hydrolyse du nitrile, bloque par liaison hydrogène, le carbonyle cétonique.

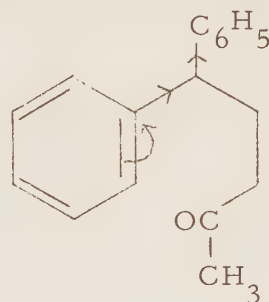
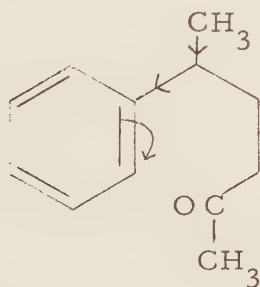


Nous avons constaté, pour notre part, que les substituants méthyle ou phényle, placés entre les deux fonctions réactives des phényl-5 pentanones-2 envisagées, avaient une influence moins importante sur la cyclodéshydratation, mais non négligeable.

Substitution en γ du groupement carbonyle.

La substitution par un méthyle en γ du groupement carbonyle, favorise la cyclodéshydratation ; au contraire, la substitution par un phényle la défavorise.

Ceci semble normal, si on tient compte des effets inductifs contraires de ces groupements. Le premier ayant un effet inductif positif, tend à accroître la densité électronique sur le carbone ortho, le second la diminue :



Notons cependant que la diphényl-5,5 pentanone-2 n'a pas une réactivité très inférieure à celle de la phényl-5 pentanone-2, ce qui peut s'expliquer par le fait que, dans ce cas, la présence de deux noyaux

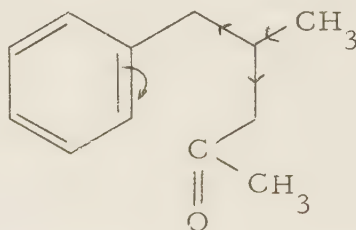
phényles en γ du groupement carbonyle, augmente la probabilité de rencontre de ce dernier avec un carbone ortho.

Substitution en β du groupement carbonyle.

L'influence des substituants placés en position β du carbonyle, peut se faire sentir aussi bien sur le noyau que sur la fonction cétonique. Cependant elle doit être plus faible, puisque les effets sont plus dilués.

En fait, nous avons constaté qu'un groupement phényle placé en cette position, n'influençait pratiquement pas la réactivité de la cétone. La diphényl-4,5 pentanone-2 et la phényl-5 pentanone-2 ont à peu près la même aptitude à la cyclodéshydratation.

Par contre, la méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 réagit plus rapidement que la phényl-5 pentanone-2. Malgré la dilution de ses effets, le groupement méthyle semble ici, favoriser d'une part la formation de l'acide conjugué de la cétone et d'autre part la polarisation du noyau.

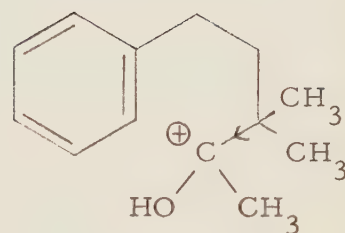
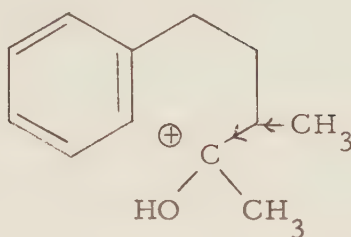
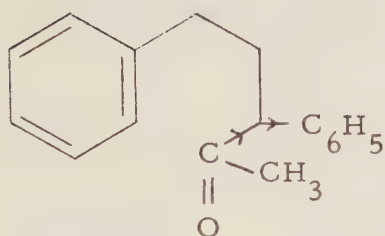


Substitution en α du groupement carbonyle.

En position α du carbonyle, les substituants méthyle et surtout phényle diminuent la réactivité. Cette constatation rejoint celle de BRADSHER et VINGELLIO (31) relative à l'effet des substituants portés par le groupement carbonyle lui-même. Le facteur le plus important de cette diminution de réactivité, semble être la nature stérique des substituants. D'autre part, la formation de l'acide conjugué de la cétone est rendu plus difficile, avec le substituant phényle en α du carbonyle et le caractère positif de cet acide conjugué est diminué dans le cas d'un substituant méthyle.

Dans le cas d'une disubstitution par deux groupements méthyle en α du carbonyle, la cétone est encore moins réactive. Ceci s'explique par le fait que l'encombrement stérique augmente et que le caractère

positif de l'acide conjugué diminue.



En conclusion, il semble, comme l'ont déjà fait remarquer BRADSHER et VINGELLIO (31), que de nombreux facteurs impliquant les effets stériques et électroniques des substituants, interviennent dans la cyclodéshydratation des cétones arylées, à savoir :

- la nature stérique des substituants.
- la position d'équilibre entre la cétone et son acide conjugué.
- le caractère positif du carbone central de l'acide conjugué.
- la densité électronique au voisinage du carbone sur lequel réagit le groupement carbonyle.

Notons que l'influence des substituants paraît être importante, surtout en ce qui concerne les deux premières étapes de la réaction, les étapes qui impliquent la libération d'un proton et la déshydratation du tétralol formé, étant plus rapides.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Modes opératoires généraux.

1° - Cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2 à l'aide de réactifs autres que le mélange de Bradsher :

a) Cyclodéshydratation par l'acide sulfurique :

Nous avons utilisé la méthode de RAPSON et ROBINSON (4).

On ajoute 0,1 mole de cétone à 120 cm³ d'acide sulfurique à 85 % préalablement refroidi au-dessous de 0°, et en veillant à ce que cette température ne soit pas dépassée. L'addition terminée, on laisse au repos pendant une demi-heure, on verse le mélange sur de la glace, puis on extrait la phase organique à l'éther. On lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et à l'eau jusqu'à neutralité. L'éther est ensuite chassé et le résidu distillé.

b) Cyclodéshydratation à l'aide d'acide bromhydrique gazeux :

Nous avons utilisé en partie, la méthode de COLONGE et COLLOMB (27).

On dissout 0,1 mole de cétone dans 180 cm³ d'acide acétique cristallisable, puis on fait passer bulle à bulle un courant d'acide bromhydrique gazeux, pendant une trentaine d'heures, la masse réactionnelle étant refroidie à une température voisine de 5° et agitée.

Après traitement analogue au précédent, on distille les produits de la réaction.

c) Cyclodéshydratation en présence de chlorure d'aluminium :

Nous avons utilisé la méthode de COLONGE et SIBEUD (20).

α) Réaction effectuée à 60-65°.

On ajoute 0,1 mole de cétone à une suspension de 41 g de chlorure d'aluminium (0,3 mole) dans 75 cm³ d'éther de pétrole (60-70°). Le mélange est alors agité et chauffé au bain-marie, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique formé. Après hydrolyse, on traite comme précédemment et on distille la phase organique résiduelle.

β) Réaction effectuée à température ambiante.

On ajoute goutte à goutte 0,1 mole de cétone à une suspension de 41 g de chlorure d'aluminium (0,3 mole) dans 100 cm³ de sulfure de carbone, en évitant toute élévation de température, par un refroidissement extérieur. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant quatre heures, à température ambiante. Après traitement, on distille les produits de la réaction.

2° - Cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 par le mélange de Bradsher :

On porte à reflux pendant 20 heures ou 40 heures, soit 0,05 mole, soit 0,1 mole de cétone, en solution dans 200 cm³ de réactif de BRADSHER, préparé, à partir de 700 cm³ d'acide acétique, 166 cm³ d'acide bromhydrique azéotropique et 44 cm³ d'eau.

Une fois le chauffage terminé, on dilue avec un volume de saumure égal à quatre ou cinq fois le volume de la masse réactionnelle et on extrait à l'hexane (60-65°). On neutralise l'acide acétique relargué, par une solution saturée de bicarbonate de sodium puis on lave à l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre et le résidu distillé, après évaporation de l'hexane.

II - Analyse chromatographique et séparation des produits obtenus.

Après traitement des cétones engagées, on recueille par distillation le mélange des produits distillables, sans essayer de les fractionner, mais en les séparant seulement des résines formées.

Le mélange recueilli est alors pesé et analysé par chromatographie en phase gazeuse, généralement dans les conditions suivantes :

1° - pour les produits provenant du traitement de la phényl-5 pentanone-2 et de ses dérivés méthylés :

- Colonne en cuivre longueur : 2 m
 diamètre : 6 mm
- Phase stationnaire : Fire Brick à 40 % de silicone
 S. E. 30
- Gaz vecteur : Hydrogène ; débit : 5 l/h à
 7 l/h
- Température colonne : 155°.

2° - Pour les produits provenant du traitement des phényl-5 pentanones-2, substituées par un phényle :

- Colonne en cuivre longueur : 2 m
 diamètre : 6 mm
- Phase stationnaire : Fire Brick à 40 % de silicone
 S. E. 30
- Gaz vecteur : Hydrogène ; débit : 10 l/h
- Température colonne : 200°.

On mesure, par planimétrie, la surface des pics mis en évidence par l'analyse chromatographique, et correspondant à chacun des composés du mélange recueilli. On obtient ainsi leur pourcentage relatif en poids, et, connaissant le poids total du mélange, on en déduit leur poids respectif.

On identifie ensuite chacun d'eux, après les avoir séparés, soit par rectification à la colonne à bande tournante, soit par chromatographie préparative. Il faut noter que, dans certains cas, avant d'effectuer ces opérations, nous avons éliminé la fraction cétonique n'ayant pas réagi, par

précipitation d'une semicarbazone au sein du mélange et hydrodistillation ultérieure des produits de cyclisation.

La chromatographie préparative, a été effectuée, en général, dans les conditions suivantes :

- Colonne en acier longueur : 2 m
 diamètre : 25 mm
- Phase stationnaire Fire Brick à 40 % de silicone S. E. 30
- Gaz vecteur : Hydrogène ; débit 70 l/h à 100 l/h
- Température colonne : 150 à 190°.

Connaissant le poids et la nature des produits obtenus, on calcule le rendement molaire en chacun de ces produits et le rendement molaire total en produits de cyclisation. Le poids de la cétone n'ayant pas réagi permet de calculer le taux de réaction.

En pratique, nous avons généralement obtenu quatre pics, par chromatographie du mélange recueilli après traitement.

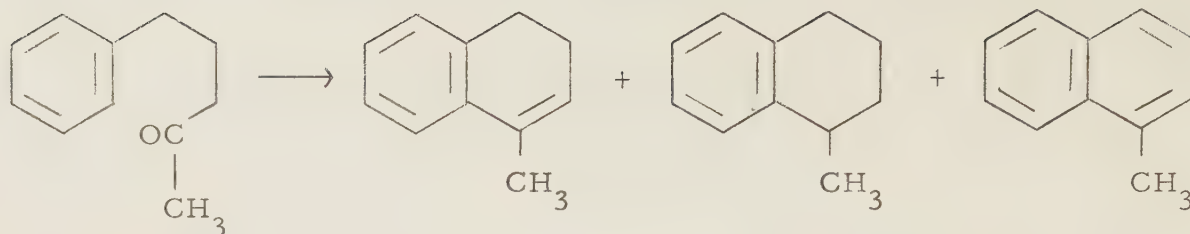
Ces quatre pics correspondent à la fraction de cétone n'ayant pas réagi et aux trois produits de cyclisation correspondants, qui sont, dans l'ordre croissant des temps de rétention pour la phase chromatographique donnée :

- le dérivé tétrahydronaphtalénique
- le dérivé dihydronaphtalénique
- et le dérivé naphtalénique.

Le temps de rétention de la cétone s'intercale souvent entre ceux des dérivés dihydronaphtalénique et naphtalénique.

Notons que, lorsque nous avons pu isoler par rectification, les produits de cyclisation d'une cétone traitée, nous avons remarqué que l'ordre de leurs points d'ébullition était le même que celui de leurs temps de rétention.

III - Cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2.



1° - Cyclodéshydratation par l'acide sulfurique :

8,1 g de phényl-5 pentanone-2 (0,05 mole) sont mis en réaction avec 60 cm³ d'acide sulfurique à 85 %.

Après traitement, on recueille par distillation, 4 g d'un mélange ayant la composition suivante :

Méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène	: 57,5 %
Méthyl-1 naphtalène	: 42,5 %
Rdt molaire en produits de cyclisation	: 56 %

Méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène, C₁₁H₁₄.

Séparé par chromatographie préparative ; $n_D^{25} = 1,5398$.

Spectre U. V. (éthanol) :

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
254 (e)	369	2,57
259 (e)	431	2,64
266	515	2,71
273	505	2,70
282 (e)	65	1,81
293 (e)	42	1,62.

(e) : épaulement

Analyse C ₁₁ H ₁₄ :	Calc. %	:	C	90,35	H	9,65
	Tr.	:		90,02		9,30.

Méthyl-1 naphtalène, C₁₁H₁₀.

Eb₁₁ = 106° ; $n_D^{25} = 1,6128$.

Spectre U. V. (éthanol) :

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
262 (e)	4000	3,60
271	6130	3,79
281	7035	3,85
289	4875	3,69
292 (e)	4775	3,68
302 (e)	775	2,89
308 (e)	39	1,59
313	39	1,59
317 (e)	26	1,41.

(e) épaulement

En accord avec MARCKLEWSKI et MOROZ (36).

Analyse C ₁₁ H ₁₀ :	Calc. % :	C 92,91	H 7,09
	Tr. :	93,11	7,16.

Picrate. - Recristallisé dans l'alcool, F = 141° (tube de Thiele), en accord avec les descriptions antérieures.

Analyse C ₁₇ H ₁₃ O ₇ N ₃ :	Calc. % :	N 11,32	Tr. : 11,17.
---	-----------	---------	--------------

2° - Cyclodéshydratation à l'aide d'acide bromhydrique gazeux :

16,2 g de phényl-5 pentanone-2 (0,1 mole) dissous dans 180 cm³ d'acide acétique, réagissent sous l'effet d'un courant d'acide bromhydrique gazeux, pendant 27 heures.

Après traitement, on recueille 5 g de produits distillables. Eb₂₅ = 100 - 158°. Un dosage par oximation montre que 27 % de cette fraction est constituée de cétone n'ayant pas réagi. La majeure partie du reste semble constituée de produits de cyclisation et particulièrement de méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène peu dismuté. Mais la présence d'impuretés ne nous a pas permis de confirmer la nature des composés et d'établir les résultats.

3° - Cyclodéshydratation en présence de chlorure d'aluminium :

a) essai effectué entre 60 et 65°, dans l'éther de pétrole.

16,2 g de phényl-5 pentanone-2 (0,1 mole) sont mis en réaction, en présence de 41 g de chlorure d'aluminium (0,3 mole).

Après traitement, on distille 4,5 g de produits, $Eb_{25} = 100-135^\circ$. Un dosage par oximation montre que toute la cétone a réagi et l'analyse chromatographique met en évidence huit pics correspondant à des composés que nous n'avons pas cherché à identifier.

b) essai effectué à température ambiante, dans le sulfure de carbone :

16,2 g de phényl-5 pentanone-2 (0,1 mole) sont mis en réaction, en présence de 41 g de chlorure d'aluminium (0,3 mole), pendant 4 heures.

Après traitement, on recueille par distillation, 11,5 g de produits, $Eb_{23} = 105-108^\circ$. Notons que dans ce cas, le mélange obtenu n'a pas été analysé directement par chromatographie. Un dosage par oximation nous a montré qu'il restait 1,68 g de cétone n'ayant pas réagi. Nous avons précipité la fraction cétonique, sous forme de semicarbazone, au sein du mélange. Une hydrodistillation ultérieure nous a permis de recueillir 7,7 g d'un mélange, ayant la composition suivante :

Méthyl-1 tétrahydro-2,2,3,4 naphtalène	: 34,2 %
Méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalène	: 34,2 %
Méthyl-1 naphtalène	: 31,6 %
Rdt molaire en produits de cyclisation	: 53 %.

Remarquons que ce rendement molaire s'élève à 67 % si on ne tient pas compte des pertes dues à l'hydrodistillation.

Méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalène, $C_{11}H_{12}$.

Séparé par chromatographie préparative ; liquide ; $n_D^{25} = 1,5749$.

Spectre U. V. (éthanol) :

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
261	8400	3,92
294 (e)	1230	3,09.

(e) épaulement

En accord avec JACQUES et KAGAN (37).

Analyse $C_{11}H_{12}$:	Calc. % :	C 91,61	H 8,39
	Tr. :	91,59	8,51.

4° - Cyclodéshydratation à l'aide du réactif de Bradsher :

Essai 1 :

8,1 g de phényl-5 pentanone-2 (0,05 mole) sont portés à reflux dans 200 cm³ de réactif de BRADSHER pendant 20 heures.

Après traitement, on recueille par distillation 5,65 g de produits. L'analyse chromatographique du mélange, met en évidence cinq pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention, représentent des pourcentages relatifs de 1 % ; 32,4 % ; 4,2 % ; 32,4 % ; 30 %.

Le premier pic correspond à un dérivé bromé. Nous avons mis en évidence la présence de brome par minéralisation au sodium et précipitation de bromure d'argent. Cependant, nous n'avons pas pu le piéger pur. D'après la théorie et l'analyse centésimale, ce produit pourrait être le méthyl-1 bromo-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène.

Analyse C ₁₁ H ₁₃ Br : Calc. % :	C 58,68	H 5,81
Tr. :	58,37	5,38.

Mais les valeurs trouvées ne sont pas reproductibles et les essais de dosage potentiométrique de l'ion Br⁻ donnent une valeur très sensiblement supérieure à celle attendue.

Le deuxième pic correspond au méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène (piégé).

Le troisième pic correspond au méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalène (piégé).

Le quatrième pic correspond au méthyl-1 naphtalène (distillé).

Le cinquième pic, enfin, correspond à la phényl-5 pentanone-2 n'ayant pas réagi.

Le taux de transformation de la cétone, durant la réaction est de 79 %.

Le rendement molaire total en produits de cyclodéshydratation, dont les pourcentages relatifs en poids sont indiqués ci-dessous, représente 53,5 %.

Méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène	: 47 %
Méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalène	: 6 %
Méthyl-1 naphtalène	: 47 %.

Essai 2:

4 g de phényl-5 pentanone-2 (0,025 mole) sont portés à reflux dans 100 cm³ de réactif de BRADSHER, pendant 20 heures.

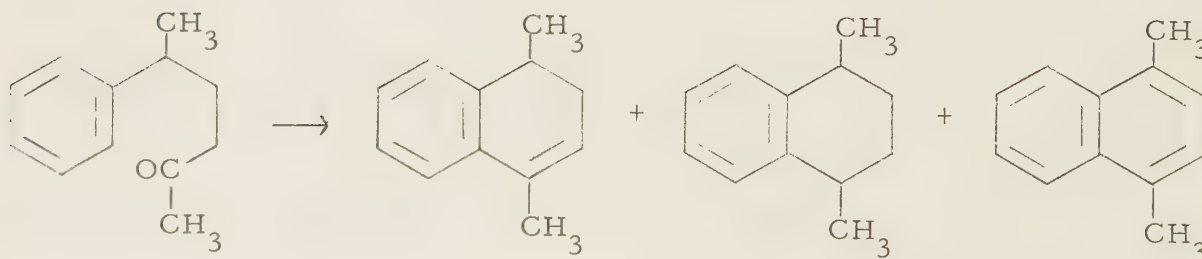
Après traitement, les différents dosages indiquent un rendement molaire en produits de cyclodéshydratation de 53 %.

Composition :

Méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 44,2 %
Méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène	: 5,3 %
Méthyl-1 naphthalène	: 50,5 %.

IV - Cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 substituées.

Rappelons que c'est le réactif de BRADSHER qui a été utilisé comme agent de cyclodéshydratation de toutes ces cétones. L'acide bromhydrique azéotropique seul, a également été utilisé pour la cyclisation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2.

1° - Cyclodéshydratation de la phényl-5 hexanone-2 :

On porte à reflux, pendant 20 heures, 1,76 g de phényl-5 hexanone-2 (0,01 mole) dans 20 cm³ de mélange de BRADSHER.

Après traitement, on recueille 1,22 g de produits distillables. L'analyse chromatographique met en évidence quatre pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention, représentent des pourcentages relatifs de 36 % ; 8,6 % ; 16,7 % ; 38,8 %.

Le premier pic correspond au diméthyl-1, 4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène (distillé).

Le deuxième pic correspond au diméthyl-1, 4 dihydro-3, 4 naphthalène (piégé).

Ce composé n'a pu être isolé qu'en infime quantité, par chromatographie préparative et nous n'avons pu en faire qu'un spectre ultraviolet qualitatif. Ce dernier cependant, par son analogie avec les spectres effectués sur les dialines obtenues par ailleurs, permet de confirmer la structure.

Le troisième pic correspond à la phényl-5 hexanone-2 n'ayant pas réagi et le quatrième, au diméthyl-1, 4 naphthalène (distillé).

Le taux de transformation de la phényl-5 hexanone-2, durant la réaction, est de 89 %.

Le rendement molaire total en produits de cyclodéshydratation, dont les pourcentages relatifs en poids sont indiqués ci-dessous, représente 63,5 %.

Diméthyl-1, 4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène	: 43 %
Diméthyl-1, 4 dihydro-3, 4 naphthalène	: 10, 5 %
Diméthyl-1, 4 naphthalène	: 46, 5 %.

Un autre essai effectué dans les mêmes conditions de concentration et de temps, conduit à un rendement molaire en produits de cyclisation, de 62,5 %.

Composition :

Diméthyl-1, 4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène	: 47, 5 %
Diméthyl-1, 4 dihydro-3, 4 naphthalène	: 7, 5 %
Diméthyl-1, 4 naphthalène	: 45 %.

Diméthyl-1, 4 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène, $C_{12}H_{16}$.

$Eb_{13} = 104^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,5290$.

Spectre U. V. (éthanol) :

λ max. ($m\mu$)	ϵ	$\log \epsilon$
259 (e)	562	2,75
265	645	2,81
272,5	590	2,77
295 (e)	48,5	1,68.

(e) épaulement

Analyse $C_{12}H_{16}$:	Calc. % :	C 89,94	H 10,06
	Tr. :	89,98	9,94.

COLONGE et PICHAT (6) indiquent $Eb_{18} = 113^\circ$; $n_D^{20} = 1,5315$.

Diméthyl-1,4 dihydro-3,4 naphthalène, $C_{12}H_{14}$.

Séparé par chromatographie et piégé dans l'éthanol.

Spectre U. V. (éthanol) : λ max. ($m\mu$) 261 et 293 (e)

La bande à 261 $m\mu$ correspond à la bande styryle des hydrocarbures dihydronaphtaléniques (38) et l'épaulement à 293 $m\mu$ se retrouve également sur les spectres de ces mêmes hydrocarbures.

Diméthyl-1,4 naphthalène, $C_{12}H_{12}$.

$Eb_{13} = 132^\circ$; $n_D^{25} = 1,6055$.

Spectre U. V. (éthanol).

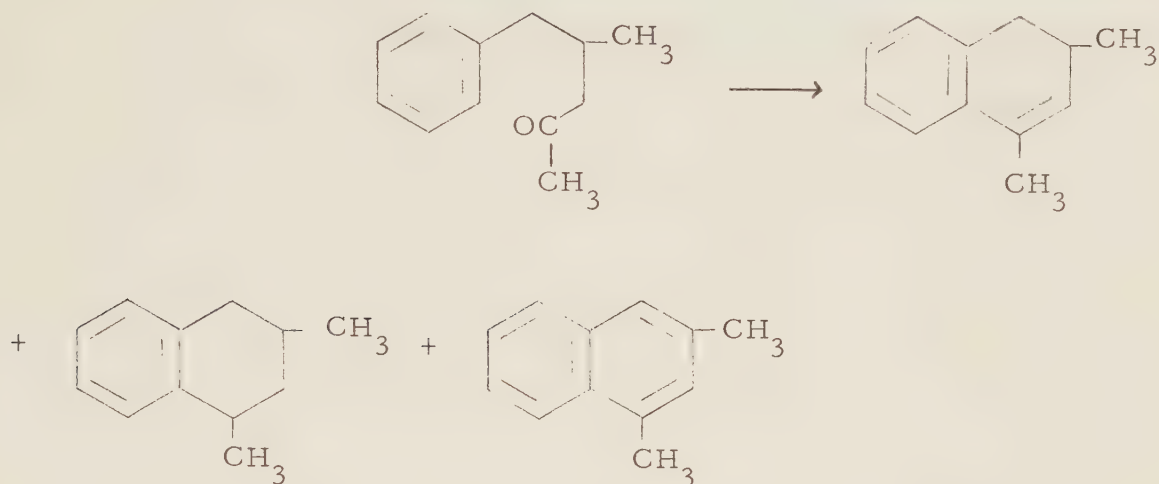
λ max. ($m\mu$)	ϵ	$\log \epsilon$
255 (e)	1475	3,17
267 (e)	3275	3,51
278-280 (e)	5375	3,73
288	6355	3,80
298 (e)	4525	3,65
309 (e)	1180	3,07
316	655	2,82
320	426	2,63.

(e) épaulement

Analyse $C_{12}H_{12}$:	Calc. % :	C 92,26	H 7,74
	Tr. :	92,01	7,74.

Picrate. - Recristallisé dans l'alcool, $F = 143^{\circ}$ (tube de Thiele), en accord avec les descriptions antérieures.

3° - Cyclodéshydratation de la méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 :



17,6 g de méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 (0,1 mole) sont portés à reflux dans 200 cm³ de réactif de BRADSHER, pendant 20 heures.

Après traitement, on recueille 12 g de produits distillables. $Eb_{15} = 90-127^{\circ}$. L'analyse chromatographique met en évidence deux pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention, représentent des pourcentages relatifs de 53,5 % et 46,5 %. Un dosage par oximation montre que la cétone a complètement réagi.

Par rectification à la colonne à bande tournante, on isole le diméthyl-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène auquel correspond le premier pic, et le diméthyl-1,3 naphtalène auquel correspond le second pic ; Rdt molaire en produits cyclisés : 76 %.

On constate que le diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphtalène absent, s'est totalement dismuté.

Un autre essai de cyclodéshydratation effectué à partir de 3,52 g de méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 (0,02 mole) et de 40 cm³ de réactif de BRADSHER conduit au bout de 20 heures, à un rendement molaire de 83 %, en produits cyclisés.

Composition :

Diméthyl-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène	: 45 %
Diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphtalène	: 7 %
Diméthyl-1,3 naphtalène	: 48 %.

Le diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène obtenu est identifié avec un échantillon de produit pur préparé par déshydratation du diméthyl-1,3 tétralol-1 (chapitre III).

Diméthyl-1,3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène, $C_{12}H_{16}$.

$Eb_6 = 84^\circ$; $n_D^{25} = 1,5215$; $d_4^{25} = 0,931$.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
260 (e)	428	2,63
265,5	550	2,74
273	545	2,74
287 (e)	49,5	1,69
291 (e)	23,5	1,37
297 (e)	11,75	1,07.

(e) épaulement

Analyse $C_{12}H_{16}$:	Calc. % :	C 89,94	H 10,06
	Tr. :	89,92	10,07.

KLOETZEL (39) indique uniquement : $Eb_1 = 78^\circ$.

Diméthyl-1,3 naphthalène, $C_{12}H_{12}$.

$Eb_6 = 104^\circ$; $n_D^{25} = 1,6038$; $d_4^{25} = 1,001$.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
253 (e)	1835	3,26
275-277 (e)	4915	3,69
281	5245	3,72
291 (e)	4095	3,61
301 (e)	983	2,99
307 (e)	459	2,66
321	426	2,63.

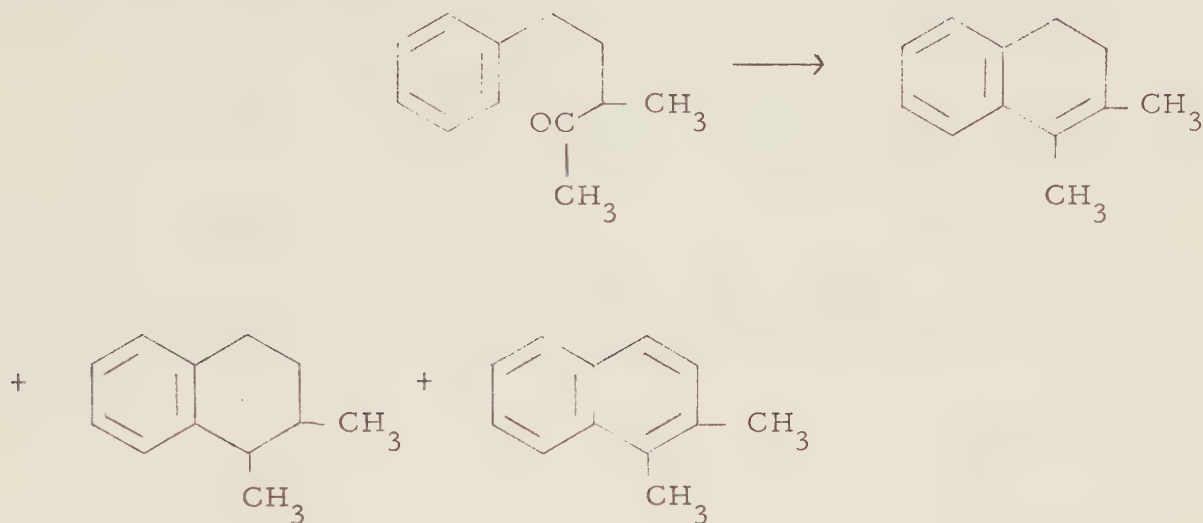
(e) épaulement

Analyse $C_{12}H_{12}$:	Calc. % :	C 92,26	H 7,74
	Tr. :	92,17	7,99.

Picrate. - Recristallisé dans l'alcool, $F = 116^{\circ}$ (tube de Thiele).

DE BARRY et coll. (40) indiquent $F = 118^{\circ}$.

4° - Cyclodéshydratation de la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 :



17,6 g de méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 (0,1 mole) sont portés à reflux dans 200 cm³ de mélange de BRADSHER, pendant 20 heures.

Après traitement, on recueille 14 g de produits distillables, $Eb_{20} = 100-145^{\circ}$. L'analyse chromatographique met en évidence cinq pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention, représentent des pourcentages relatifs de 3,1 % ; 13,1 % ; 41,5 % ; 17,4 % ; 24,5 %.

Le premier pic correspond à une impureté non identifiée.

Le deuxième pic correspond au diméthyl-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène. Ce composé n'a pu être isolé qu'en infime quantité, par chromatographie préparative et nous n'avons pu en faire qu'un spectre ultraviolet qualitatif. Ce dernier, par sa ressemblance avec les spectres des tétralines obtenues par ailleurs, confirme la structure.

Le troisième pic correspond à la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 n'ayant pas réagi.

Le quatrième pic, correspond au diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphtalène (piégé).

Le cinquième pic, enfin, correspond au diméthyl-1,2 naphthalène (piégé).

Le taux de transformation de la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2, durant la réaction, est de 67 %.

Le rendement molaire total en produits de cyclodéshydratation, dont les pourcentages relatifs en poids sont indiqués ci-dessous, représente : 49 %.

Diméthyl-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 23 %
Diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène	: 32 %
Diméthyl-1,2 naphthalène	: 45 %.

Un autre essai effectué à partir de 8,8 g de méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 (0,05 mole) dans 100 cm³ de réactif de BRADSHER conduit, au bout de 40 heures, à un rendement molaire en cétone cyclisée, de 66 %.

Composition :

Diméthyl-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 19,5 %
Diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène	: 26,5 %
Diméthyl-1,2 naphthalène	: 54 %.

Diméthyl-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène, C₁₂H₁₆.

Séparé par chromatographie et piégé dans l'éthanol.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	: 252 (e)	257,5 (e)	260 (e)	264,5	272.
---------------------------	-----------	-----------	---------	-------	------

Diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène, C₁₂H₁₄.

Séparé par chromatographie préparative ; $n_D^{25} = 1,5750$.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
222-224 (e)	15300	4,18
262	10000	4,00
268 (e)	9700	3,99
285 (e)	4200	3,62
296 (e)	1530	3,18.
(e) épaulement		

Spectre U. V. identique à celui d'un échantillon de diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène, préparé par déshydratation du diméthyl-1,2 tétralol-1 (chapitre III).

Analyse $C_{12}H_{14}$: Calc. % : C 91,08 H 8,92
Tr. : 91,12 8,88.

CHRISTOL et JACQUIER (38) indiquent, pour le spectre U. V. :

λ ^{éthanol}
max : 265 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,975$).

Diméthyl-1,2 naphthalène, $C_{12}H_{12}$.

Séparé par chromatographie préparative ; $n_D^{25} = 1,6132$.

Spectre U. V. (éthanol) :

λ max. ($m\mu$)	ϵ	$\log \epsilon$
254 (e)	1740	3,24
265 (e)	3300	3,52
275	4970	3,70
280 (e)	5240	3,72
284	5390	3,73
291	4070	3,61
294 (e)	3620	3,56
307	766	2,88
313 (e)	417	2,62.

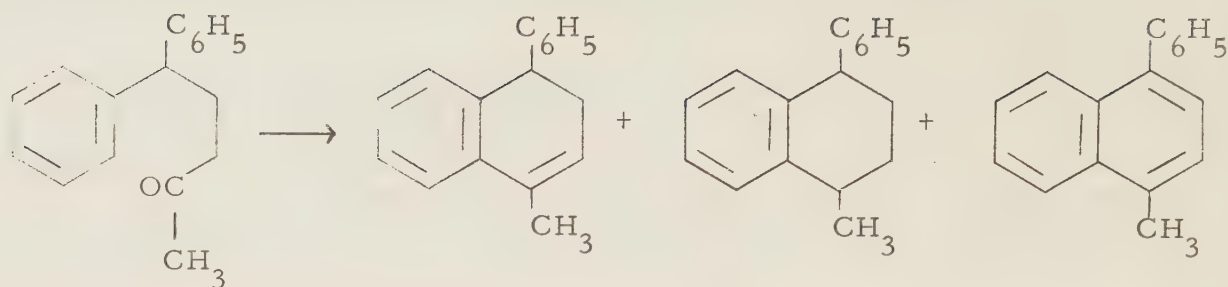
(e) épaulement

Analyse $C_{12}H_{12}$: Calc. % : C 92,26 H 7,74
Tr. : 92,53 7,60.

Picrate. - Recristallisé dans l'alcool, F = 130-131° (tube de Thiele).

PLATTNER et RONCO (41) indiquent F = 129-130°.

5° - Cyclodéshydratation de la diphenyl-5,5 pentanone-2 :



2,38 g de diphényl-5,5 pentanone-2 (0,01 mole) sont portés à reflux dans 20 cm³ de réactif de BRADSHER, pendant 20 heures.

Après traitement, on recueille 1,6 g de produits distillables, $Eb_{0,05} = 120-135^{\circ}$. L'analyse chromatographique met en évidence quatre pics, qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention, représentent des pourcentages relatifs de 15,5 % ; 32 % ; 32,8 % ; 19 %.

Le premier pic correspond au méthyl-1 phényl-4 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (piégé).

Le deuxième pic correspond au méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène (piégé). Ce composé a été identifié, par spectrographie infrarouge, avec un échantillon de produit pur, préparé par déshydratation du méthyl-1 phényl-4 tétralol (chapitre III).

Le troisième pic correspond à la diphényl-5,5 pentanone-2 n'ayant pas réagi.

Le quatrième pic enfin, correspond au méthyl-1 phényl-4 naphthalène (piégé).

Le taux de transformation de la diphényl-5,5 pentanone-2, durant la réaction, est de 78 %.

Le rendement molaire total en produits de cyclodéshydratation, dont les pourcentages relatifs en poids sont indiqués ci-dessous, représente : 48,5 %.

Méthyl-1 phényl-4 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 23 %
Méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène	: 48 %
Méthyl-1 phényl-4 naphthalène	: 29 %.

Un autre essai effectué à partir de 3 g de diphényl-5,5 pentanone-2

(0,0125 mole) dans 50 cm³ de mélange de BRADSHER, conduit au bout de 40 heures, à un rendement molaire en cétone cyclisée de 58,5 %.

Composition :

Méthyl-1 phényl-4 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 33 %
Méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène	: 27 %
Méthyl-1 phényl-4 naphthalène	: 40 %.

Méthyl-1 phényl-4 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène, C₁₇H₁₈.

Séparé par chromatographie préparative ; liquide.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
243 (e)	468	2,67
252	789	2,90
255 (e)	670	2,83
258	650	2,81
262	705	2,85
265 (e)	615	2,79
268,5	540	2,73
273	392	2,59.

(e) épaulement

Analyse C ₁₇ H ₁₈ : Calc. %	:	C	91,84	H	8,16
Tr.	:		91,95		8,26.

Méthyl-1 phényl-4 naphthalène, C₁₇H₁₄.

Séparé par chromatographie préparative ; liquide.

Spectre U. V. (éthanol).

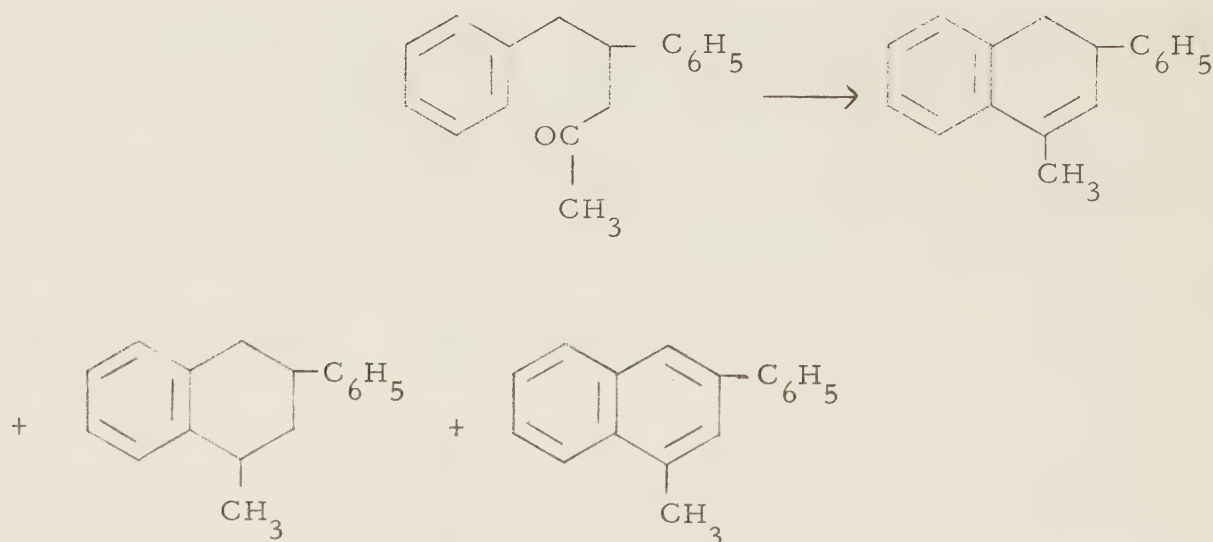
λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
227	44400	4,65
290-292	9700	3,99.

Analyse C ₁₇ H ₁₄ : Calc. %	:	C	93,53	H	6,47
Tr.	:		93,24		6,78.

BLOMQUIOT et BOTTOMLEY (42) indiquent ; $F = 36 - 38^\circ$.

$\lambda_{\text{max.}}$: $290 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,00$).

6° - Cyclodéshydratation de la diphényl-4, 5 pentanone-2 :



6 g de diphényl-4, 5 pentanone-2 (0,025 mole) sont portés à reflux dans 100 cm³ de mélange de BRADSHER, pendant 40 heures.

Après traitement, on recueille 4,3 g de produits distillables, $Eb_1 = 145-170^\circ$. L'analyse chromatographique met en évidence trois pics importants et quatre pics secondaires qui représentent des pourcentages relatifs de 8 % ; 41 % et 39 % pour chacun des principaux pics et 11 % pour le total des pics secondaires.

Le premier pic important correspond à la diphényl-4, 5 pentanone-2 n'ayant pas réagi.

Le deuxième pic important est relatif au méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène.

Le troisième pic important correspond au méthyl-1 phényl-3 naphthalène.

Le taux de transformation de la diphényl-4, 5 pentanone-2, durant la réaction, est de 94,5 %.

Le rendement molaire total en produits de cyclodéshydratation, dont les pourcentages relatifs sont indiqués ci-dessous, représente : 63 %.

Méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène : 50,5 %

Méthyl-1 phényl-3 naphtalène : 49,5 %.

Un autre essai effectué à partir de 1,5 g de diphényl-4, 5 pentanone-2 (0,0063 mole) dans 25 cm³ de réactif de BRADSHER, conduit, au bout de 20 heures, à un rendement molaire en produits de cyclisation, de 57 %.

Composition :

Méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène : 51,5 %

Méthyl-1 phényl-3 naphtalène : 48,5 %.

Dans les deux essais, on constate que les produits de la réaction ne contiennent pas de méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphtalène, qui s'est totalement dismuté.

Méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène, C₁₇H₁₈.

Séparé par chromatographie préparative ; liquide.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
241 (e)	332	2,52
247 (e)	474	2,68
252 (e)	646	2,81
258	785	2,89
260	772	2,89
265	807	2,91
273	700	2,85

(e) épaulement

Analyse C ₁₇ H ₁₈ : Calc. %	:	C 91,84	H 8,16
Tr.	:	91,56	8,23.

Méthyl-1 phényl-3 naphthalène, C₁₇H₁₄.

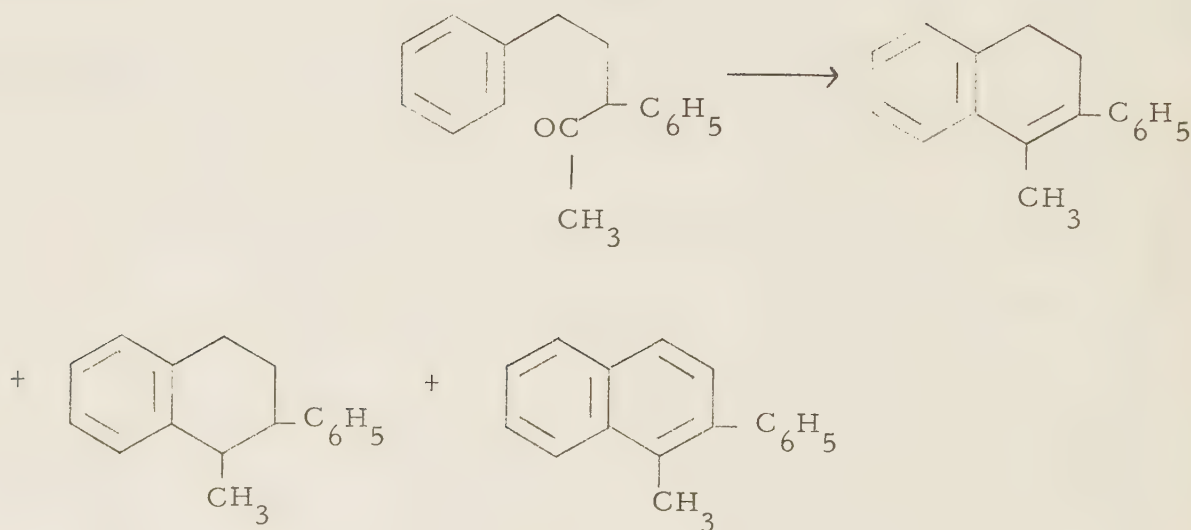
Séparé par chromatographie préparative, F = 68° (tube de Thiele).

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
251	55000	4,74
290	11600	4,06.

Analyse C ₁₇ H ₁₄ :	Calc. % :	C 93,53	H 6,47
	Tr. :	93,40	6,69.

7° - Cyclodéshydratation de la diphényl-3,5 pentanone-2 :



11,9 g de diphényl-3,5 pentanone-2 (0,05 mole) sont portés à reflux dans 100 cm³ de mélange de BRADSHER, pendant 20 heures.

Après traitement, on recueille 9,2 g de produits distillables. L'analyse chromatographique met en évidence quatre pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention, représentent des pourcentages relatifs de : 6,5 % ; 68 % ; 21 % et 4 %.

Le premier pic correspond vraisemblablement au méthyl-1 phényl-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (piégé dans l'éthanol). Les longueurs

d'onde relatives aux maxima d'absorption, en spectrographie ultraviolette sont les mêmes que celles relatives aux maxima d'absorption du méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1,2,3,4 (λ max. (m μ) : 258 ; 265 et 273).

Le deuxième pic correspond à la diphényl-3,5 pentanone-2 n'ayant pas réagi.

Le troisième pic est relatif au méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène (piégé). Ce composé a été identifié avec un échantillon de produit pur, préparé par déshydratation du méthyl-1 phényl-2 tétralol-1 (chapitre III). Les temps de rétention, les points de fusion et les spectres ultraviolets sont identiques.

Le quatrième pic correspond au méthyl-1 phényl-2 naphthalène (piégé).

Le taux de transformation de la diphényl-3,5 pentanone-2, durant la réaction, est de 47,5 %.

Le rendement molaire total en produits de cyclodéshydratation, dont les pourcentages relatifs en poids, sont indiqués ci-dessous, représente 26,5 %.

Méthyl-1 phényl-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 20,3 %
Méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène	: 67 %
Méthyl-1 phényl-2 naphthalène	: 12,7 %

Un deuxième essai, effectué dans les mêmes conditions, donne un rendement molaire en cétone cyclisée, de 28 %, avec des pourcentages relatifs en produits de cyclodéshydratation de 15 % ; 71,5 % et 13,5 %, dans l'ordre indiqué ci-dessus.

Un troisième essai, effectué à partir de 6 g de diphényl-3,5 pentanone-2 (0,025 mole) dans 100 cm³ de mélange de BRADSHER, conduit, au bout de 20 heures, à un rendement molaire en produits de cyclisation, de 41 %.

Composition :

Méthyl-1 phényl-2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 19 %
Méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène	: 66,5 %
Méthyl-1 phényl-2 naphthalène	: 14,5 %

Méthyl-1 phényl-2 naphthalène, $C_{17}H_{14}$.

Séparé par chromatographie préparative ; F = 80-82° (tube de Thiele).

Spectre U. V. (éthanol) : $\lambda_{\text{max.}} (m\mu)$: 296 (e) ; 282 ; 274 (e).

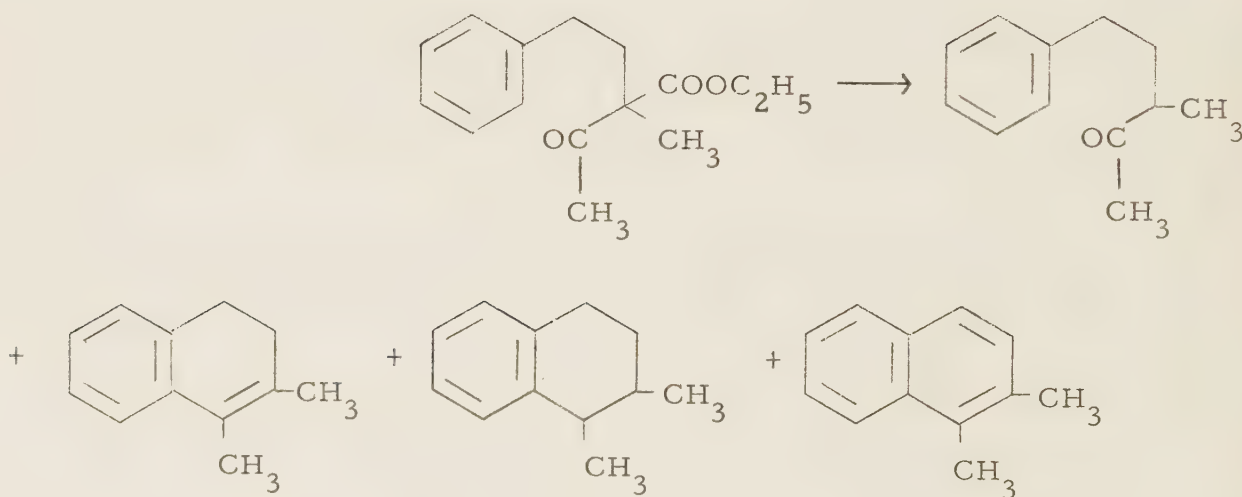
Analyse $C_{17}H_{14}$:	Calc. % :	C 93,53	H 6,47
	Tr. :	93,29	6,86.

SPRING (43) indique F = 84°.

Picrate. - Recristallisé dans l'alcool, F = 90° (tube de Thiele).

Analyse $C_{23}H_{17}O_7N_3$: Calc. % : N 9,39 ; Tr. : 9,38.

8° - Cyclodéshydratation de l'acétyl-2 méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle :

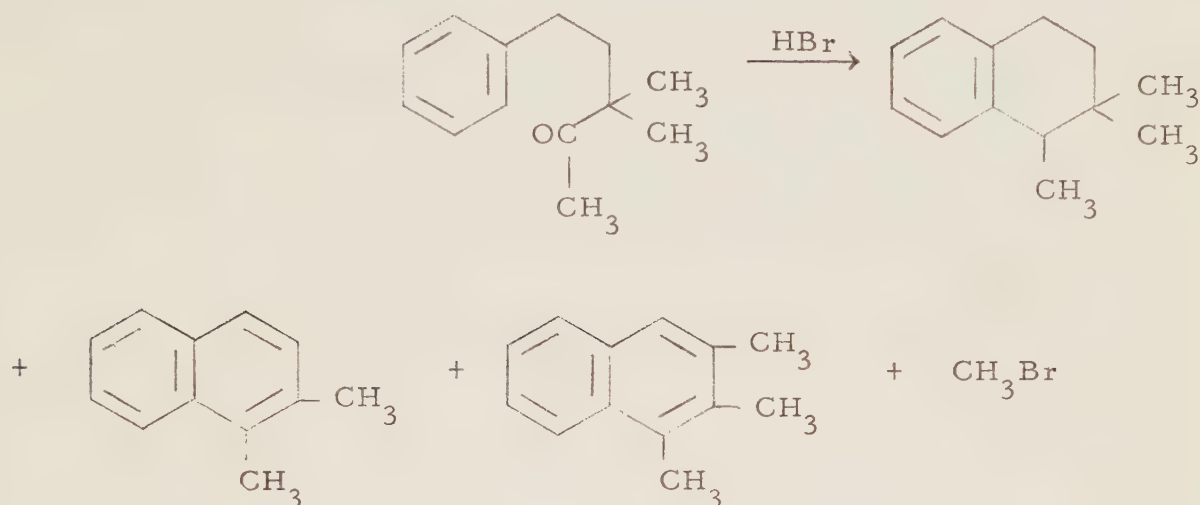


2,48 g d'ester cétonique (0,01 mole) sont portés à reflux dans 20 cm³ de mélange de BRADSHER, pendant 34 heures.

L'analyse chromatographique du mélange recueilli après traitement, met en évidence les quatre pics correspondant au diméthyl-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (18 %), à la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2

(20 %), au diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène (17,5 %) et au diméthyl-1,2 naphthalène (44,5 %).

9° - Cyclodéshydratation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 :



Un premier essai effectué en présence de réactif de BRADSHER, n'ayant pas abouti, nous avons utilisé l'acide bromhydrique azéotropique, comme agent de cyclisation.

7,6 g de diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 (0,04 mole) sont portés à reflux dans 150 cm³ d'acide bromhydrique azéotropique, pendant 35 heures.

Après traitement, on recueille 4,8 g de produits distillables, $Eb_1 = 70-110^\circ$. L'analyse chromatographique met en évidence trois pics principaux qui dans l'ordre croissant des temps de rétention, indiquent des pourcentages relatifs de 40 % ; 37 % et 8,5 % ; les pics secondaires représentant, au total, un pourcentage de 14,5 %.

Le premier pic important correspond au triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (piégé), dont la structure a été confirmée par R. M. N. (voir page 51).

Le second pic important correspond au diméthyl-1,2 naphthalène (piégé). Ce composé a été identifié avec un échantillon de produit pur obtenu précédemment lors de la cyclodéshydratation de la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2. Les spectres infrarouge et ultraviolet sont iden-

tiques. D'autre part, on précipite un picrate qui fond à 131° , point de fusion du diméthyl-1,2 naphthalène.

Le troisième pic important correspond au triméthyl-1,2,3 naphthalène (piégé) identifié par son spectre ultraviolet et son picrate.

Le rendement molaire total en produits de cyclisation dont les pourcentages relatifs en poids sont indiqués ci-dessous, représente : 62 %.

Triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène	: 46,5 %
Diméthyl-1,2 naphthalène	: 43,5 %
Triméthyl-1,2,3 naphthalène	: 10 %

Triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène, $C_{13}H_{18}$.

Séparé par chromatographie préparative ; liquide.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
257-260 (e)	690	2,84
264	822	2,91
267 (e)	728	2,85
272	800	2,90
(e) épaulement		

Analyse $C_{13}H_{18}$: Calc. %	:	C 89,60	H 10,40
Tr. a)	:	89,46	10,43
b)	:	89,72	10,35.

Triméthyl-1,2,3 naphthalène, $C_{13}H_{14}$.

Séparé par chromatographie préparative ; liquide.

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ) : 249 (e), 254(e), 265 (e), 276 (e), 285, 296 (e).

HEILBRONNER et coll. (44) indiquent : 249, 254, 261, 276, 285, 296.

Picrate. - Recristallisé dans l'éthanol, F = $141-143^{\circ}$ (tube de Thiele).

Analyse $C_{19}H_{17}O_7N_3$: Calc. % : N 10,52 ; Tr. : 10,67.

HEILBRONNER et coll. (44) indiquent $F = 143^\circ$.

HUCKEL et coll. (45) indiquent $F = 141^\circ$.

Formation de bromure de méthyle, au cours de la réaction.

Les vapeurs qui se dégagent par le haut du réfrigérant, pendant la réaction, sont amenées à barboter dans un premier piège, où se trouve une solution de soude qui sert à neutraliser l'acide bromhydrique éventuellement entraîné, puis dans un second piège rempli d'une petite quantité de sulfure de carbone, et refroidi par un mélange acétone-carboglance.

Après la réaction, on analyse en spectrographie infrarouge, le produit recueilli par dissolution dans le sulfure de carbone. On effectue également le spectre infrarouge d'un échantillon de bromure de méthyle pur, en solution dans le même solvant. On constate alors l'analogie des deux spectres (bandes caractéristiques : $\lambda \mu$: 3,5 ; 7,2 ; 7,8 ; 10,55).

CHAPITRE III

PREPARATION DES METHYL-1 DIHYDRO-3, 4 NAPHTALENES

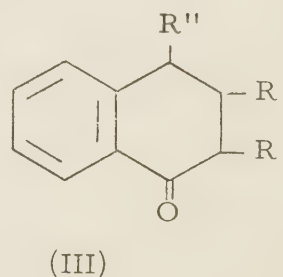
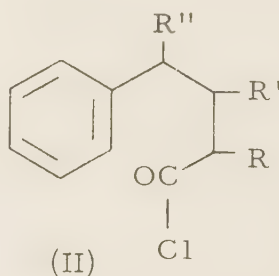
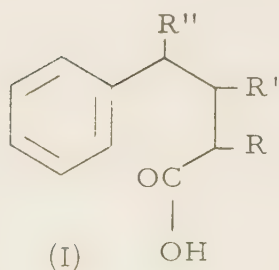
PAR DESHYDRATATION DES TETRALOLS CORRESPONDANTS

Nous avons vu que les composés dihydronaphtaléniques provenant de la cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2, représentent, en général, une très faible proportion des produits obtenus et sont difficilement séparables de leurs homologues tétraliniques et naphtaléniques qui les accompagnent.

C'est pourquoi nous les avons préparés par une méthode différente, dans le but d'effectuer l'étude directe de leur dismutation.

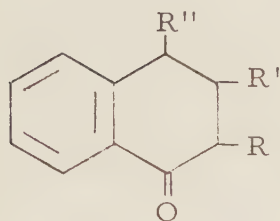
Nous avons d'abord fait la synthèse des acides phényl-4 butyriques (I), par divers procédés que nous décrirons.

Par action du chlorure de thionyle, nous avons ensuite obtenu des chlorures d'acides correspondants (II), lesquels, traités par le chlorure d'aluminium ou le chlorure stannique, nous ont conduits aux dérivés de la tétralone (III) :

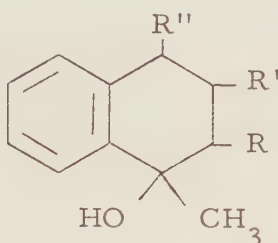


(R, R' ou R''=H, CH₃ ou C₆H₅, la chaîne latérale ne portant qu'un substituant méthyle ou phényle à la fois).

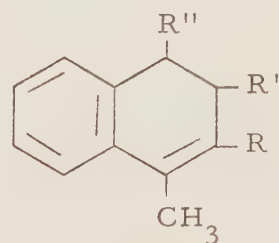
Enfin, par action de l'iodure de méthyle magnésium sur les tétralones (III) et par déshydratation des méthyl-1 tétralols-1 (IV) formés, nous sommes passés aux méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes (V) correspondants :



(III)



(IV)



(V)

L'étude descriptive des différentes étapes de cette méthode de préparation, comportera trois parties :

- A) Préparation des acides phényl-4 butyriques (I)
- B) Préparation des tétralones (III)
- C) Préparation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes (V).

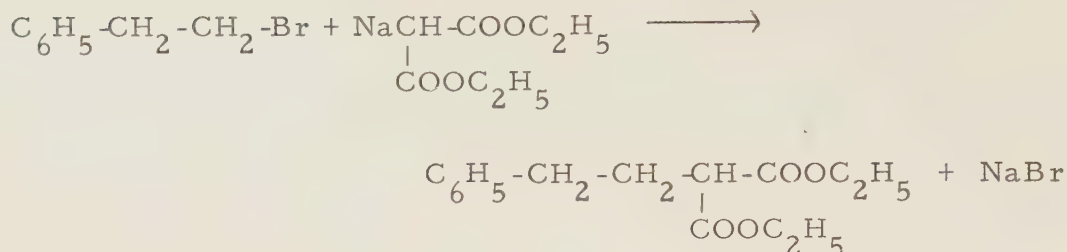
A - Préparation des acides phényl-4 butyriques.

I - Synthèse des acides phényl-4 butyriques substitués ou non par un groupement méthyle sur la chaîne latérale.

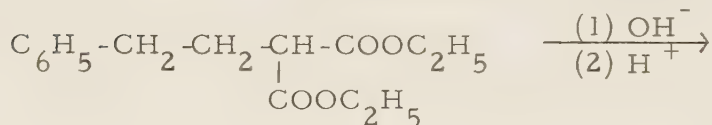
Nous avons fait appel à différentes méthodes pour préparer ces acides. Nous les décrirons une à une.

1° - Synthèse de l'acide phényl-4 butyrique :

Nous avons préparé cet acide par décarboxylation du β -diacide obtenu par hydrolyse du carbéthoxy-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, lui-même préparé à partir de la condensation du bromure de phényléthyle sur le malonate d'éthyle sodé.

a) Carbéthoxy-2 phényl-4 butyrate d'éthyle :

A une solution d'éthylate de sodium préparée à partir de 25,3 g de sodium (1,1 mole) et de 450 cm³ d'alcool absolu, on ajoute lentement 192 g de malonate d'éthyle (1,2 mole) ; on fait ensuite tomber goutte à goutte 206 g de bromure de phényléthyle (1,1 mole), en agitant. Après addition, on chauffe le mélange réactionnel à reflux pendant 6 heures. On filtre ensuite le précipité de bromure de sodium formé et on chasse l'alcool. Le résidu et le bromure de sodium restant sont repris par l'eau, et la phase organique, extraite à l'éther. Après lavages, séchage et élimination du solvant et des têtes de distillation, on obtient 189 g de produit de condensation ; Rdt = 65 %.

b) Acide phényl-4 butyrique :

On mélange 93 g de carbéthoxy-2 phényl-4 butyrate d'éthyle (0,35 mole) à 800 cm³ d'une solution de soude à 5 %. On porte ensuite à reflux, en maintenant une agitation, pendant 3 heures. La masse réactionnelle est alors homogène. Après avoir extrait avec un peu d'éther les impuretés organiques, on verse 130 cm³ d'acide chlorhydrique commercial, dans la phase aqueuse. Le β-diacide formé se décarboxyle. On extrait à l'éther la couche organique relarguée. Après séchage et évaporation du solvant, on recueille par distillation 52 g d'acide phényl-4 butyrique ; Rdt = 90 %. Eb₁₅ = 170-171° ; en accord avec SKRAUP et SCHWAMBERGER (46).

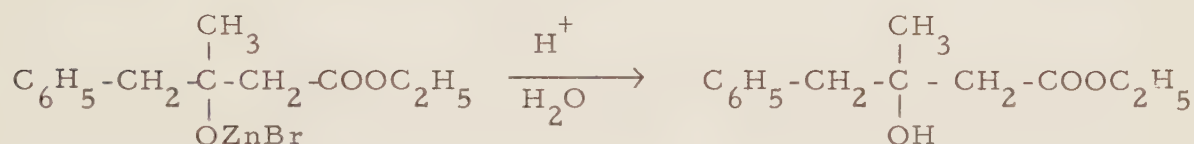
2° - Synthèse de l'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique :

La méthode de préparation de l'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique la plus simple pour nous, aurait consisté à hydrolyser le méthyl-3 phényl-4 butyronitrile dont nous avons vu le mode d'obtention, au cours de la synthèse de la méthyl-4 phényl-5 pentanone-2 (chapitre I). Mais n'ayant pas encore effectué cette dernière synthèse, au moment de choisir un pro-

cédé de préparation de l'acide, nous avons utilisé la méthode décrite par NEWMAN et coll. (47), pour l'obtenir.

Suivant une réaction de Reformatsky entre la méthylbenzylcétone et le bromoacétate d'éthyle, on obtient l'hydroxy-3 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle qui, par déshydratation en présence de pentachlorure de phosphore conduit au méthyl-3 phényl-4 butène-3 oate d'éthyle. Par hydrogénation de ce dernier composé en présence de nickel Raney, on obtient le méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle qui conduit, par hydrolyse, à l'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique.

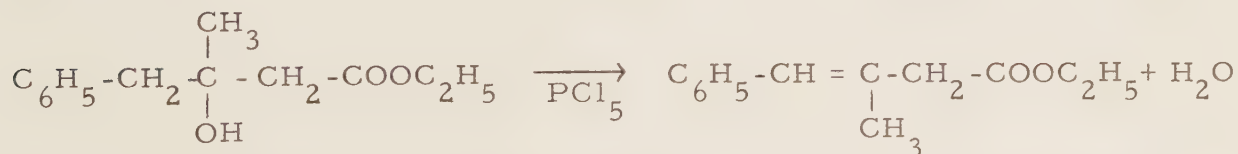
a) Hydroxy-3 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle :



A 68,5 g de zinc en poudre (1,05 at. g.), on ajoute rapidement 4 cm³ d'un mélange de 167 g de bromacétate d'éthyle (1 mole) et de 141 g de méthylbenzylcétone (1,05 mole). Une fois la réaction amorcée, on ajoute lentement le reste du mélange en solution dans l'éther anhydre. On chauffe ensuite au bain-marie et on agite jusqu'à disparition complète du zinc. La masse réactionnelle est alors hydrolysée par un mélange glace-acide sulfurique. La phase éthérée est ensuite lavée jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, on recueille par distillation 111 g d'hydroxy-3 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle ; Rdt = 50 %.

Eb₁ = 129°. ANSCHUTZ et MOTSCHMANN (48) indiquent Eb₁₅ = 162°.

b) Méthyl-3 phényl-4 butène-3 oate d'éthyle :

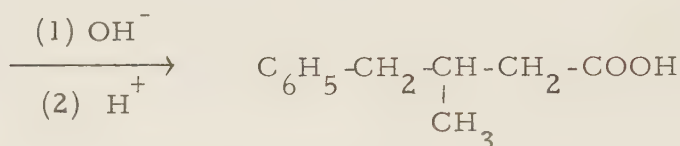
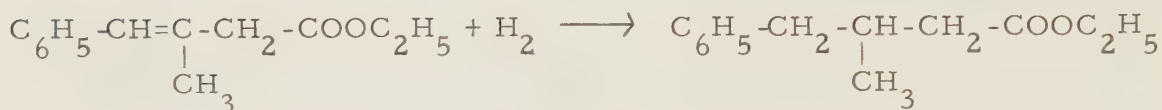


On ajoute goutte à goutte, une solution de 111 g d'hydroxy-3 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle (0,5 mole) dans 200 cm³ de

benzène, à 100 g de pentachlorure de phosphore (0,64 mole). Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Après avoir chassé le benzène, on recueille par distillation 60 g de méthyl-3 phényl-4 butène-3 oate d'éthyle ; Rdt = 58 %.

$Eb_{0,5} = 111^\circ$. GINDY et coll. (49) indiquent $Eb_1 = 117-8^\circ$.

c) Acide méthyl-3 phényl-4 butyrique :



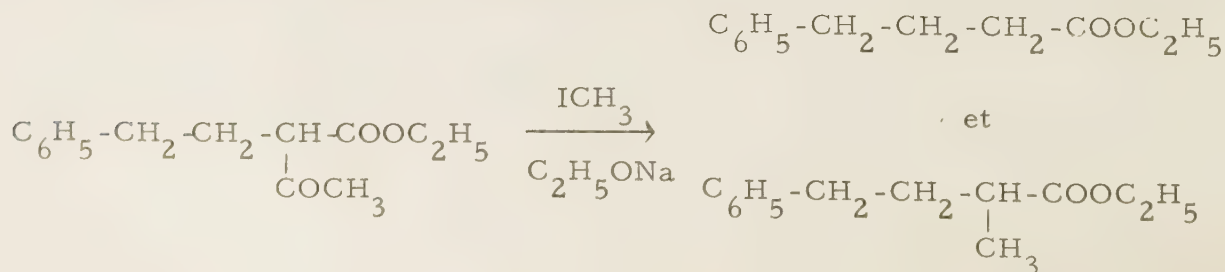
60 g de méthyl-3 phényl-4 butène-3 oate d'éthyle (0,29 mole) en solution dans 450 cm³ d'alcool, sont hydrogénés en présence de 5 g de nickel Raney, sous pression normale.

A la fin de l'absorption, l'alcool est chassé et le résidu est hydrolysé par 150 cm³ de soude à 10 %. Après traitement, on recueille par distillation 37 g d'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique ; Rdt = 72 %.

$Eb_{0,5} = 141^\circ$. ANSCHUTZ et BERNIS (50) indiquent $Eb_{15} = 176^\circ$.

3° - Synthèse de l'acide méthyl-2 phényl-4 butyrique :

Au cours d'un essai de méthylation de l'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, préparé par condensation du bromure de phényléthyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, nous avons obtenu par coupure du groupement acétyle en milieu alcalin, un mélange de phényl-4 butyrate d'éthyle et de méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, qui par hydrolyse, nous a conduits au mélange des deux acides correspondants. Notons que l'acide méthyl-2 phényl-4 butyrique qui représente environ 80 % du mélange n'a pas été purifié de son homologue, à cette étape de synthèse du diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène.



A une solution d'éthylate de sodium préparée à partir de 6 g de sodium (0,26 at. g.) et 100 cm³ d'alcool absolu, on ajoute lentement 59 g d'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle (0,25 mole) puis goutte à goutte et en agitant, 37 g d'iodure de méthyle (0,26 mole). On chauffe ensuite au bain-marie, pendant 5 heures, puis, après avoir chassé l'alcool et filtré l'iodure de sodium formé, on reprend par l'eau et on extrait la couche organique à l'éther. Après lavages et séchage, on chasse le solvant et on distille 36 g d'un mélange de phényl-4 butyrate d'éthyle et de méthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, Eb₁₀ = 130°.

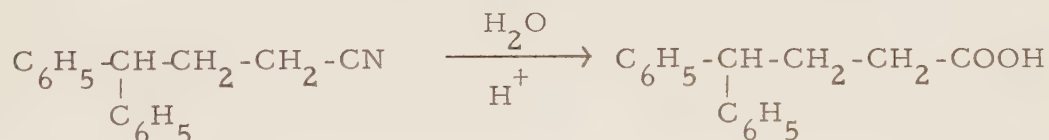
Après hydrolyse en milieu alcalin et traitement, on recueille 24 g du mélange des deux acides correspondants, Eb₁₀ = 165°.

II - Synthèse des acides phényl-4 butyriques substitués par un groupement phényle sur la chaîne latérale.

Ayant effectué la préparation des diphénylbutyronitriles, au cours de la synthèse des diphénylpentanones (chapitre I), il nous a suffi de les hydrolyser en milieu acide, pour obtenir les acides diphénylbutyriques correspondants.

Nous avons utilisé, comme agent d'hydrolyse, le mélange de BRADSHER pour la préparation de l'acide diphényl-4,4 butyrique et un mélange acide acétique-acide sulfurique, pour la préparation de l'acide diphényl-3,4 butyrique et de l'acide diphényl-2,4 butyrique.

1° - Préparation de l'acide diphényl-4,4 butyrique :



On porte à reflux pendant 10 heures, 45 g de diphényl-4,4 butyronitrile (0,2 mole), dissous dans 450 cm³ de mélange de Bradsher.

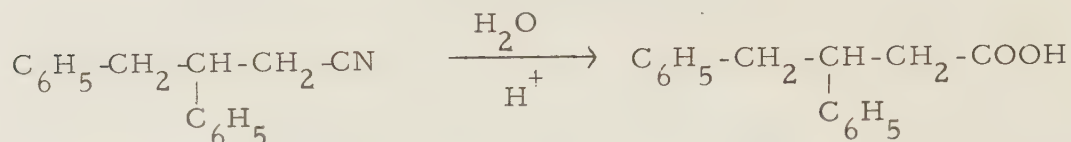
Après traitement, on recueille par distillation 34 g d'acide diphényl-4,4 butyrique (Eb₁ = 185-195°) ; Rdt = 70 %.

Recristallisé dans l'alcool, F = 103-106° (tube de Thiele).

Analyse	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	: Calc. %	:	C	79,97	H	6,71
		Tr.	:		79,81		6,60.

WAWZONEK et KOZIKOWSKI (51) indiquent $F = 103-106^\circ$.

2° - Préparation de l'acide diphényl-3,4 butyrique :

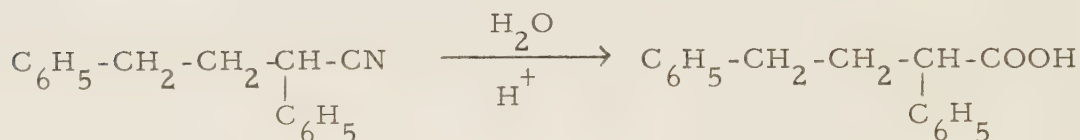


On porte à reflux, pendant 18 heures, 50 g de diphényl-3,4 butyronitrile (0,23 mole) dissous dans un mélange de 200 cm³ d'acide acétique et de 30 cm³ d'acide sulfurique à 70 %. Après traitement, on distille 46 g d'un produit très visqueux. $\text{Eb}_{0,3} = 188-190^\circ$. Par recristallisation dans l'alcool, on recueille 31 g d'acide diphényl-3,4 butyrique pur ; Rdt = 57 %. $F = 92-93^\circ$ (tube de Thiele).

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$:	Calc. % :	C	79,97	H	6,71
	Tr.		80,03		6,61.

V. BRAUN et MANZ (52) indiquent : $F = 93-94^\circ$.

3° - Préparation de l'acide diphényl-2,4 butyrique :



On porte à reflux pendant 18 heures, 53 g de diphényl-2,4 butyronitrile (0,24 mole) dissous dans un mélange de 200 cm³ d'acide acétique et de 30 cm³ d'acide sulfurique à 70 %. Après traitement, on recueille par cristallisation, 40 g d'acide diphényl-2,4 butyrique ; Rdt = 70 %. Recristallisé dans l'hexane, $F = 70-71^\circ$ (tube de Thiele).

NEWMAN (53) indique : $F = 72-73^\circ$.

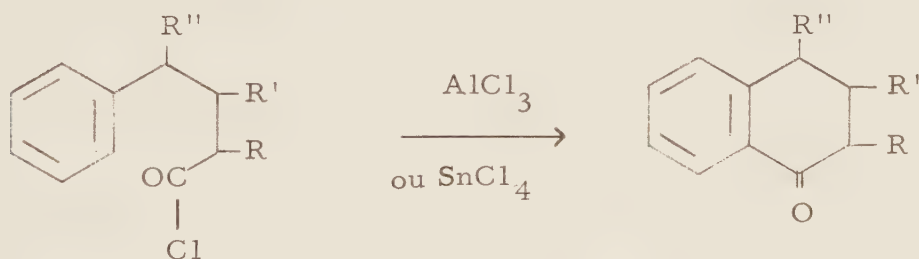
B - Préparation des tétralones-1.

Dans le but de préparer les dérivés de la tétralone-1, nous avons d'abord préparé les chlorures des acides phényl-4 butyriques, par action du chlorure de thionyle sur ces acides, suivant la méthode décrite par AMAGAT (54).



Le mode opératoire consiste à ajouter 150 g de chlorure de thionyle (1,25 mole) à 1 mole d'acide, à température ambiante. La réaction s'amorce à froid. On la poursuit, en chauffant au bain-marie, jusqu'à cessation du dégagement gazeux. On élimine alors le chlorure de thionyle en excès, en le chassant sous pression réduite. Le résidu constitué du chlorure d'acide formé, pratiquement pur, est distillé dans le cas des chlorures d'acides méthylphénylbutyriques mais ne l'est pas, dans le cas des chlorures d'acides diphenylbutyriques.

Pour la préparation des tétralones-1, à partir des chlorures d'acides obtenus, nous avons utilisé plusieurs procédés.



Nous avons préparé la tétralone-1 et les tétralones-1 substituées par un méthyle, suivant la méthode décrite par AMAGAT (54).

Pour préparer la phényl-2 tétralone-1, nous avons utilisé la technique de NEWMAN (53) et enfin pour obtenir la phényl-3 tétralone-1 et la phényl-4 tétralone-1, nous avons suivi la méthode décrite par JACQUES et KAGAN (37).

La première méthode consiste à ajouter goutte à goutte un mole de chlorure d'acide à un mélange constitué de 133,5 g de chlorure d'aluminium (1 mole) et de 390 g de benzène (5 moles). La réaction s'amorce rapidement et se poursuit à froid. Après cessation du dégagement gazeux, on hydrolyse par un mélange glace-acide chlorhydrique. La phase benzénique est ensuite lavée avec une solution de bicarbonate de sodium et à

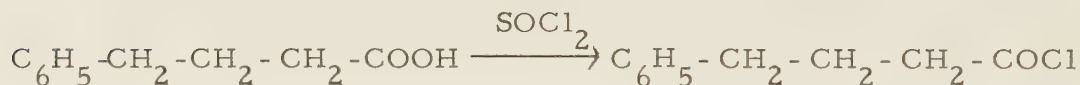
l'eau jusqu'à neutralité et enfin séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé le benzène, on distille le résidu sous pression réduite.

Le deuxième mode opératoire consiste à ajouter par petites portions 133,5 g de chlorure d'aluminium (1 mole) à un mélange d'un mole de chlorure d'acide et de 1000 cm³ de benzène. Après l'addition effectuée sous agitation, on élève la température de la masse réactionnelle à 40° pendant une demi-heure et à 60° pendant une autre demi-heure, puis on laisse refroidir pendant encore une demi-heure avant d'hydrolyser. On traite alors comme dans la méthode précédente.

Le troisième procédé, le plus simple, consiste à ajouter goutte à goutte 144 cm³ de chlorure stannique au mélange d'un mole de chlorure d'acide et de 240 cm³ de benzène. On laisse ensuite réagir à température ambiante pendant 2 heures, tout en maintenant une agitation. On chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Après refroidissement, on hydrolyse et on traite comme précédemment.

1° - Préparation de la tétranole-1 :

a) Chlorure de l'acide phényl-4 butyrique :

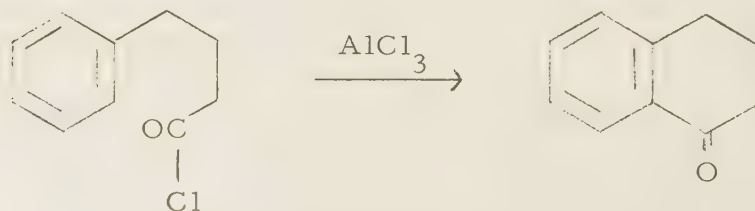


On fait réagir 47 g de chlorure de thionyle (0,4 mole) avec 52 g d'acide phényl-4 butyrique (0,32 mole).

Après élimination du chlorure de thionyle en excès, on recueille par distillation 52 g du chlorure de l'acide phényl-4 butyrique ; Rdt = 90 %.

$\text{Eb}_{10} = 120\text{-}122^\circ$. AMAGAT (54) indique $\text{Eb}_{12} = 140\text{-}142^\circ$.

b) Tétralone-1 :



On ajoute goutte à goutte 70 g du chlorure de l'acide phényl-4 butyrique (0,38 mole) à un mélange de 51 g de chlorure d'alumi-

nium (0,38 mole) et de 145 g de benzène (1,9 mole). Après réaction et traitement, on sépare par distillation 39 g de tétralone-1 ; Rdt = 70 %.

$Eb_{12} = 129-130^{\circ}$. En accord avec AUWERS (34).

2° - Préparation de la méthyl-3 tétralone-1 :

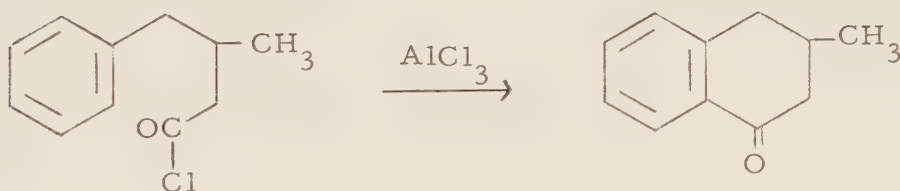
a) Chlorure de l'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique :



On fait réagir 31 g de chlorure de thionyle (0,26 mole) sur 37 g d'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique (0,21 mole).

Après élimination du réactif en excès, on recueille par distillation 35 g du chlorure de l'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique ; Rdt = 85 %. $Eb_{12} = 125^{\circ}$. V. BRAUN et STUCKENSCHMIDT (55) indiquent $Eb_{12} = 123^{\circ}$.

b) Méthyl-3 tétralone-1 :

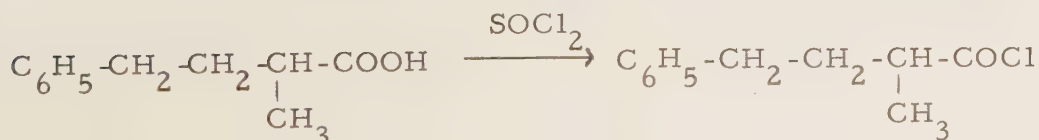


On ajoute goutte à goutte 35 g du chlorure de l'acide méthyl-3 phényl-4 butyrique (0,18 mole) à une suspension de 24 g de chlorure d'aluminium (0,18 mole) dans 70 g de benzène (0,9 mole). Après réaction et traitement, on sépare par distillation 21 g de méthyl-3 tétralone-1 Rdt = 74 %. $Eb_{12} = 133-134^{\circ}$. V. BRAUN et STUCKENSCHMIDT (55) indiquent : $Eb_{13} = 127-8^{\circ}$.

Recristallisée dans l'alcool, la semicarbazone fond à 189° (tube de Thiele). TUCKER et coll. (28) indiquent F = $179-188^{\circ}$.

3° - Préparation de la méthyl-2 tétralone-1 :

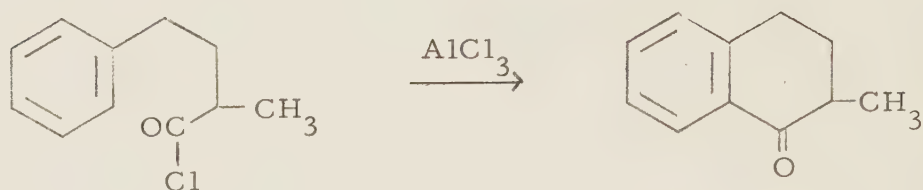
a) Chlorure de l'acide méthyl-2 phényl-4 butyrique :



Nous avons traité dans ce cas le mélange des acides méthyl-2 phényl-4 butyrique et phényl-4 butyrique que nous n'avons pas séparés (voir page 88).

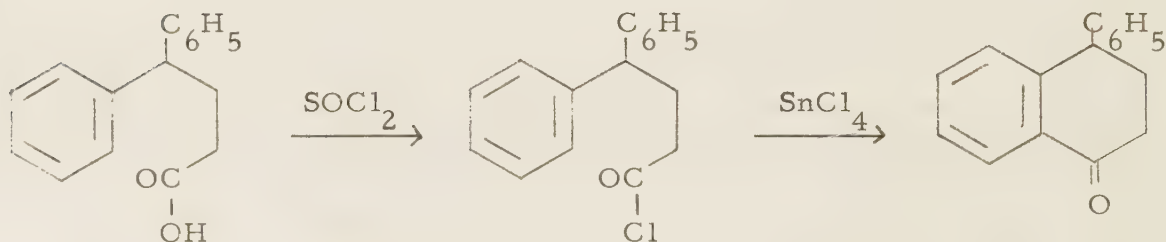
20 g de chlorure de thionyle (0,17 mole) réagissent avec 24 g d'acides. Après élimination du chlorure de thionyle en excès, on recueille par distillation 24 g du mélange des chlorures de l'acide méthyl-2 phényl-4 butyrique et de l'acide phényl-4 butyrique ; $Eb_{11} = 122^\circ$.

b) Méthyl-2 tétralone-1 :



On ajoute goutte à goutte 24 g du mélange des chlorures de l'acide méthyl-2 phényl-4 butyrique et de l'acide phényl-4 butyrique, à une suspension de 17 g de chlorure d'aluminium dans 50 g de benzène. Après réaction et traitement, on obtient par distillation 13 g d'un mélange de méthyl-2 tétralone-1 et de tétralone-1. $Eb_{15} = 135-137^\circ$.

4° - Préparation de la phényl-4 tétralone-1 :

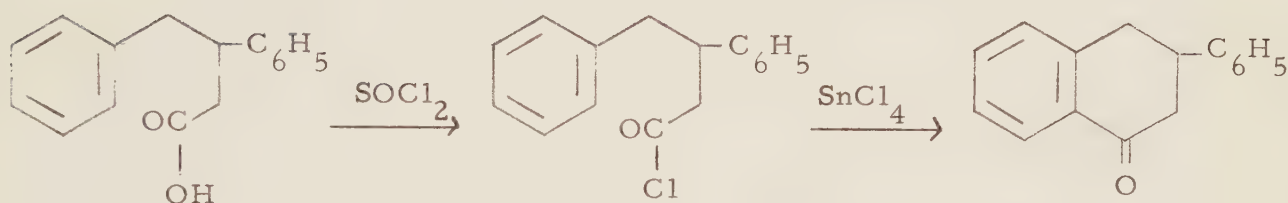


On fait réagir 4 cm³ de chlorure de thionyle sur 10 g d'acide diphenyl-4,4 butyrique (0,042 mole). Après avoir chassé le chlorure de thionyle en excès, sous pression réduite, on ajoute au résidu 10 cm³ de benzène en une seule fois, et 6 cm³ de chlorure stannique, goutte à goutte et sous agitation. Après réaction et traitement, on sépare par distillation 7,5 g de phényl-4 tétralone-1 ; Rdt = 81 %.

Phényl-4 tétralone-1, $C_{16}H_{14}O$.

$Eb_{0,1} = 135-140^\circ$. Recristallisée dans l'alcool, $F = 76^\circ$ (tube de Thiele).

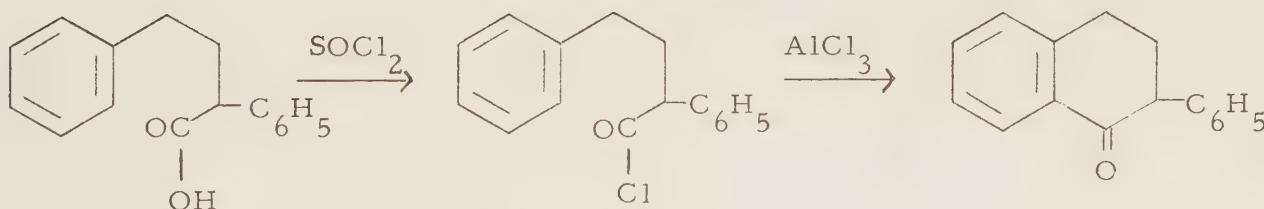
Analyse $C_{16}H_{14}O$:	Calc. % :	C 86,45	H 6,35
	Tr. :	86,53	6,30.

5° - Préparation de la phényl-3 tétralone-1 :

On fait réagir 4 cm³ de chlorure de thionyle sur 10 g d'acide diphenyl-3,4 butyrique (0,042 mole). Après élimination du chlorure de thionyle en excès, on ajoute au résidu, 10 cm³ de benzène en une seule fois et 6 cm³ de chlorure stannique goutte à goutte et sous agitation. Après réaction et traitement, on recueille par distillation 7,5 g de phényl-3 tétralone-1 ; Rdt = 81 %.

$Eb_{0,1} = 162-165^\circ$. Recristallisée dans l'alcool, $F = 64^\circ$ (tube de Thiele).

V. BRAUN et MANZ (52) indiquent $F = 65-66^\circ$.

6° - Préparation de la phényl-2 tétralone-1 :

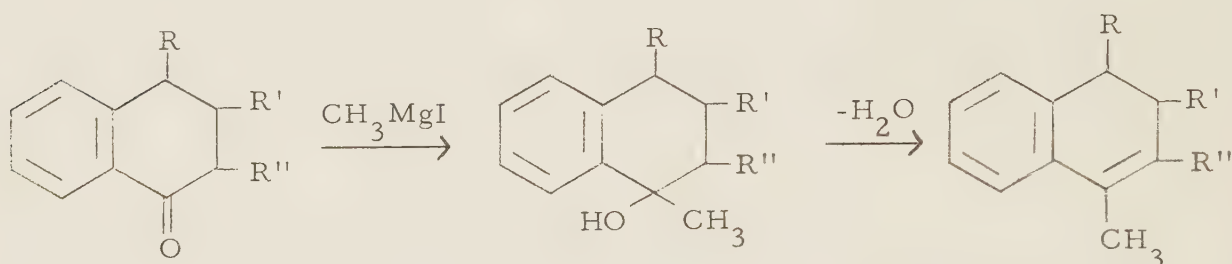
On fait réagir 23 g de chlorure de thionyle (0,19 mole) avec 37 g d'acide diphenyl-2,4 butyrique (0,154 mole). Après élimination du chlorure de thionyle en excès, on ajoute au résidu, 150 cm³ de benzène en une seule fois et 21,5 g de chlorure d'aluminium (0,16 mole), par petites portions. Après réaction et traitement, on sépare par distillation 27 g de phényl-2 tétralone-1 ; Rdt = 79 %.

$Eb_{0,3} = 170^\circ$. Recristallisé dans l'hexane, $F = 76^\circ$ (tube de Thiele).

NEWMAN (53) indique : $Eb_{2,5-3} = 182-183^\circ$; $F = 76-77^\circ$.

C - Préparation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes.

Nous avons effectué cette préparation par action de l'iodure de méthyle magnésium sur les tétralones-1 obtenues et par déshydratation des méthyl-1 tétralols-1 formés :



Le mode opératoire consiste à ajouter goutte à goutte une solution étherée d'un mole du dérivé de la tétralone-1 à une solution d'iodure de méthyle magnésium dans l'éther anhydre, préparée à partir de 156 g d'iodure de méthyle (1,1 mole) et de 24 g de magnésium (1 at. g.). On maintient une agitation pendant cette addition. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, on hydrolyse soit par un mélange glace-chlorure d'ammonium, soit par un mélange glace-acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse est accompagnée de la déshydratation du tétralol formé.

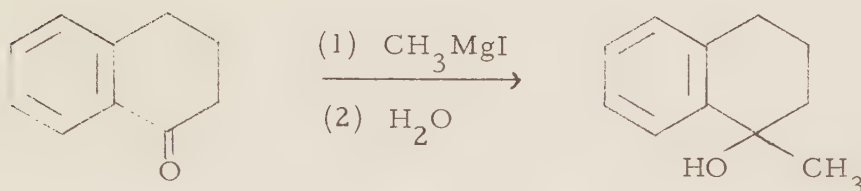
La couche étherée est ensuite lavée avec une solution de bisulfite de sodium pour éliminer l'iode éventuellement formé au cours de la réaction, puis avec une solution de bicarbonate de sodium et enfin à l'eau jusqu'à neutralité. On chasse alors l'éther, sous pression réduite. Le résidu cristallise s'il s'agit d'un tétralol. S'il y a eu déshydratation au cours de l'hydrolyse, on obtient directement le dihydronaphtalène que l'on distille.

Remarquons que dans la plupart des cas, même lorsque l'hydrolyse est effectuée par un mélange glace-chlorure d'ammonium, une partie du tétralol formé se déshydrate et on perd une certaine quantité de dihydronaphtalène en voulant purifier ce tétralol par recristallisation. C'est pourquoi, dans certains cas, nous n'avons pas cherché à isoler ce tétralol, nous l'avons hydrolysé en milieu chlorhydrique, pour le déshydrater directement.

En général, la déshydratation du tétralol, lorsqu'il est isolé, se fait spontanément au cours de la distillation. Seul, le phényl-2 tétralol-1 a été déshydraté en présence d'acide formique.

1° - Préparation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène :

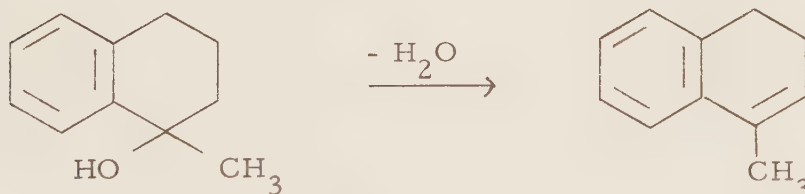
a) Méthyl-1 tétralol-1 :



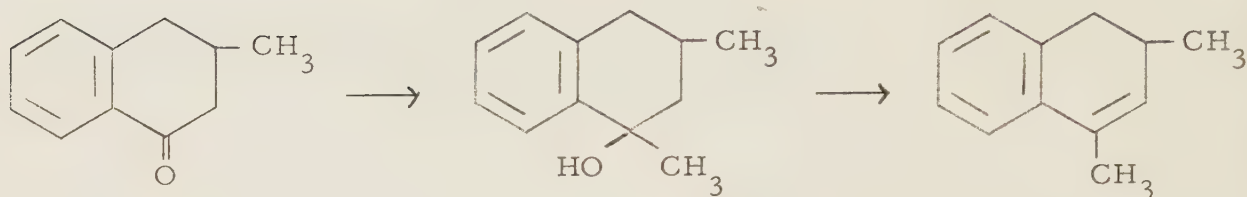
A une solution d'iodure de méthyle magnésium dans l'éther anhydre, préparée à partir de 23,5 g d'iodure de méthyle (0,165 mole) et de 3,6 g de magnésium (0,15 at. g.), on ajoute goutte à goutte 22g de tétralone-1 (0,15 mole).

Après réaction, hydrolyse par un mélange glace-chlorure d'ammonium et traitement, on recueille 14 g de méthyl-1 tétralol-1 sous forme cristallisée. (F = 84-85°) ; Rdt = 57 %. Recristallisé dans l'hexane, F = 86° (tube de Thiele). AUWERS (34) indique F = 88-89°.

b) Méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène :



Le méthyl-1 tétralol-1 se déshydrate spontanément à la distillation sous faible pression, et donne quantitativement le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène. Ce dernier est identifié par spectrographie infra-rouge à un échantillon de produit pur obtenu lors de la cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2 (chapitre II).

2° - Préparation du diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène :

A une solution étherée d'iodure de méthyle magnésium préparée à partir de 18,7 g d'iodure de méthyle (0,13 mole) et de 2,9 g de magnésium (0,12 at. g.), on ajoute goutte à goutte 19 g de méthyl-3 tétralone-1 (0,12 mole).

Après réaction, hydrolyse par un mélange glace-chlorure d'ammonium et traitement, on recueille par distillation suivie d'une hydrodistillation, 11 g de diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène ; Rdt = 58 %.

Diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène, $C_{12}H_{14}$.

$Eb_{18} = 116^\circ$; $n_D^{25} = 1,5591$.

On obtient un pic unique en chromatographie gazeuse (graisse Apiezon L sur célite C_{22}).

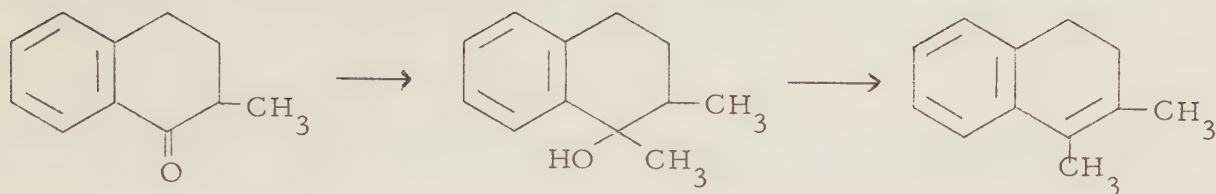
Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
222,5 (e)	19100	4,28
259	9500	3,98
263 (e)	9130	3,96
283 (e)	3400	3,53
293-295 (e)	1400	3,15.

(e) épaulement

Analyse $C_{12}H_{14}$:	Calc. % :	C 91,08	H 8,92
	Tr. :	91,05	8,99.

3° - Préparation du diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène :



Nous avons engagé, dans ce cas, un mélange de méthyl-2 tétralone-1 et de tétralone-1 (voir page 88).

A une solution étherée d'iodure de méthyle, préparée à partir de 12,65 g d'iodure de méthyle et de 2 g de magnésium, on ajoute goutte à goutte 13 g du mélange de méthyl-2 tétralone-1 et de tétralone-1.

Après réaction, hydrolyse par un mélange glace-chlorure d'ammonium et traitement, on obtient par distillation 6 g d'un mélange de méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène et de diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène ($Eb_{12} = 112 - 115^\circ$). L'analyse chromatographique du mélange (graisse Apiezon L sur célite C_{22} à 40 %) indique un pourcentage relatif de 24 % pour le premier composé et de 76 % pour le second.

Le méthyl-1 dihydronaphtalène séparé par chromatographie préparative est identifié par spectrographie infrarouge.

D'autre part, on obtient par rectification, environ 3 g de diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène identifié avec un échantillon de produit pur obtenu par cyclodéshydratation de la méthyl-3 phényl-5 pentanone-2 (chapitre II).

$Eb_{12} = 115^\circ$. L'analyse chromatographique (graisse Apiezon L sur célite C_{22} à 40 %) met en évidence un pic unique.

CHRISTOL et JACQUIER (38) indiquent $Eb_{12} = 115-118^\circ$.

4° - Préparation du méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène :

A une solution étherée d'iodure de méthyle magnésium préparée à partir de 7 g d'iodure de méthyle (0,05 mole) et de 1,08 g de magnésium (0,045 at. g.) on ajoute goutte à goutte une solution étherée de 10 g de phényl-4 tétralone-1 (0,045 mole).

Après réaction, hydrolyse par un mélange glace-acide chlorhydrique et traitement, on recueille par distillation 8 g de méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène ; Rdt = 80 %.

Méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène, $C_{17}H_{16}$.

$Eb_1 = 130-132^\circ$. On obtient un pic unique en chromatographie gazeuse (graisse Silicone S. E. 30 sur Fire Brick à 20 %).

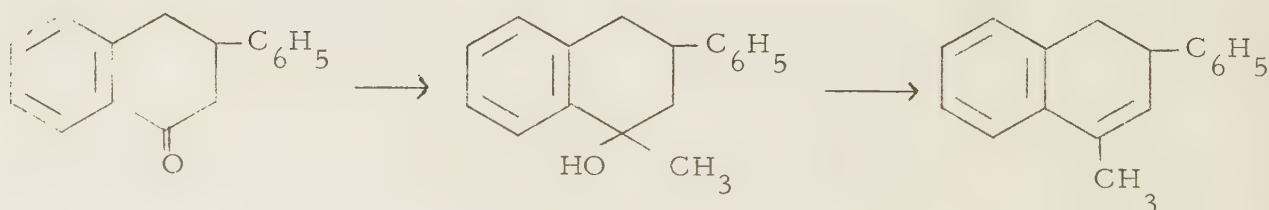
Spectre U. V. (éthanol).

λ max. ($m\mu$)	ϵ	$\log \epsilon$
260	8595	3,93
265 (e)	8375	3,92
272 (e)	7290	3,86
285 (e)	3400	3,53
297 (e)	1360	3,13.

(e) épaulement

Analyse $C_{17}H_{16}$:	Calc. % :	C 92,68	H 7,32
	Tr. :	92,74	7,20.

5° - Préparation du méthyl-1 phényl-3 dihydro-3,4 naphthalène :



A une solution étherée d'iodure de méthyle magnésium préparée à partir de 16,5 g d'iodure de méthyle (0,11 mole) et de 2,5 g de magnésium (0,105 at. g.), on ajoute goutte à goutte une solution étherée de 23,5 g de phényl-3 tétralone-1 (0,05 mole).

Après réaction, hydrolyse par un mélange glace-acide chlorhydrique et traitement, on recueille par distillation 14 g de méthyl-1

phényl-3 dihydro-3,4 naphthalène ; Rdt = 60 %.

Méthyl-1 phényl-3 dihydro-3,4 naphthalène, $C_{17}H_{16}$.

$Eb_{2,5} = 132-135^\circ$; $n_D^{25} = 1,6110$.

On obtient un pic unique en chromatographie gazeuse (graisse Silicone S. E. 30 sur Fire Brick à 20 %).

Spectre U. V. (éthanol).

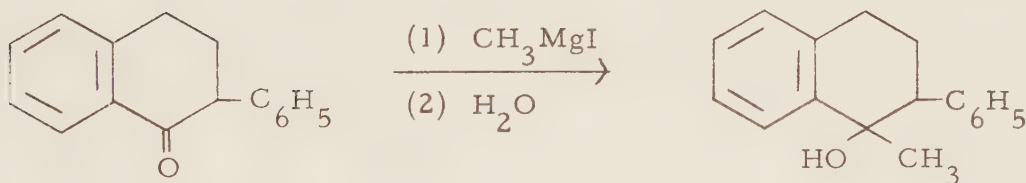
λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
254 (e)	8000	3,90
259	8970	3,95
264	8715	3,94
270-272 (e)	8000	3,90
285 (e)	8650	3,56
294-295 (e)	1615	3,21.

(e) épaulement

Analyse $C_{17}H_{16}$:	Calc. % :	C 92,68	H 7,32
	Tr. :	92,57	7,43.

6° - Préparation du méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène :

a) Méthyl-1 phényl-2 tétralol-1 :



A une solution étherée d'iodure de méthyle magnésium préparée à partir de 4,3 g d'iodure de méthyle (0,03 mole) et de 0,7 g de magnésium (0,029 at. g.), on ajoute goutte à goutte une solution étherée de 6,5 g de phényl-2 tétralone-1 (0,029 mole).

Après réaction, hydrolyse par un mélange glace-chlorure d'ammonium, et traitement, on obtient 3 g de méthyl-1 phényl-2 tétralol-1 ; Rdt = 43 %. L'huile qui accompagne ce tétralol provient de sa déshydratation.

Méthyl-1 phényl-2 tétralol-1 :

Recristallisé dans l'hexane, F = 100 -102°.

b) Méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphtalène :



On porte à reflux 1,8 g de méthyl-1 phényl-2 tétralol-1 (0,0075 mole) dans 8 cm³ d'acide formique.

Après traitement, on recueille par cristallisation, 1,2 g de méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphtalène ; Rdt = 72 %.

Méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphtalène, C₁₇H₁₆.

Recristallisé dans le méthanol, F = 76° (tube de Thiele).

On obtient un pic unique en chromatographie gazeuse (graisse Silicone S. E. 30 sur Fire Brick à 20 %).

Spectre U. V. (éthanol).

λ max. (m μ)	ϵ	log ϵ
235 (e)	8000	3,90
279	14000	4,15

(e) épaulement

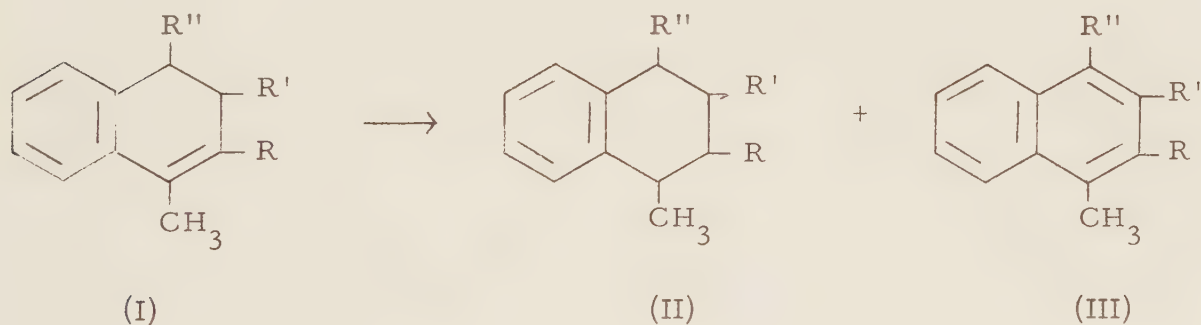
Analyse C ₁₇ H ₁₆ :	Calc. % :	C	92,68	H	7,32
	Tr.		92,67		7,21.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DISMUTATION DES METHYL-1

DIHYDRO-3,4 NAPHTALENES

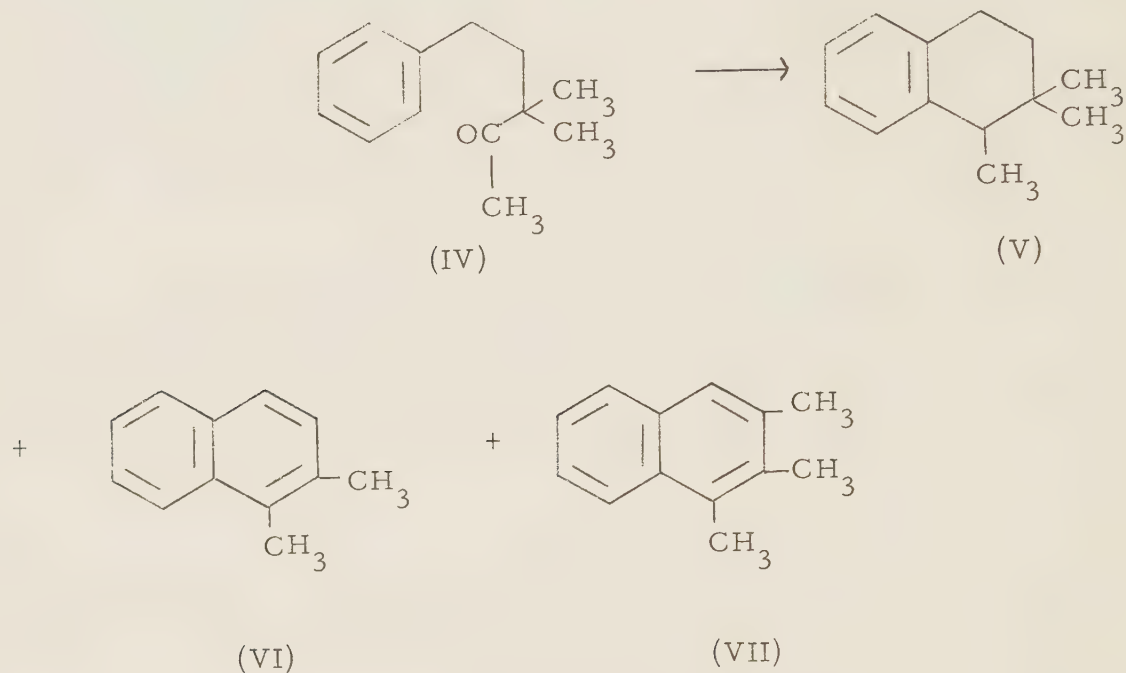
Nous avons vu, au cours du deuxième chapitre, que les différentes méthylcétones γ -arylées envisagées, traitées en milieu acide, conduisaient, à côté des dihydronaphtalènes (I) attendus, aux dérivés tétrahydronaphtaléniques (II) et naphtaléniques (III) correspondants, à la suite d'une réaction de dismutation.



(R, R' ou R'' = H, CH₃ ou C₆H₅, un seul carbone étant substitué).

Nous entreprendrons, au cours de ce chapitre, l'étude particulière de cette dernière réaction à partir des dihydronaphtalènes (I) purs, et nous rechercherons, comme dans le cas de la cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2, l'influence des substituants méthyle et phényle, placés sur le cycle partiellement saturé.

Nous étudierons également la dismutation qui accompagne la cyclodéshydratation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 (IV) et qui conduit au triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (V) au diméthyl-1,2 naphthalène (VI) et au triméthyl-1,2,3 naphthalène (VII) (voir chapitre II).

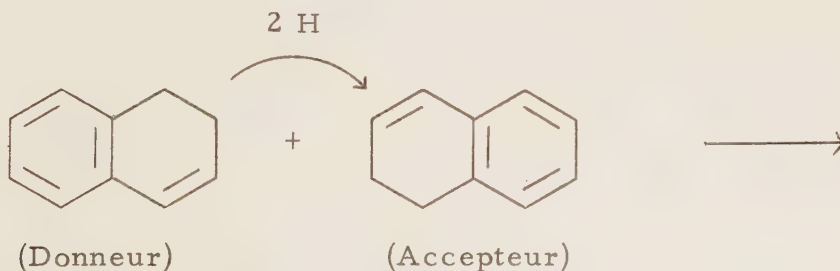


PARTIE THEORIQUE

L'étude des phénomènes de transfert d'hydrogène, en chimie organique, a été abordée, sous une forme très générale, par BRAUDE et LINSTead (56) qui, au début de leur travail, en donnent une classification, et rapportent les principales observations antérieures.

Les réactions de dismutation représentent un cas particulier de ces phénomènes. Elles impliquent un échange d'hydrogène entre deux molécules identiques, l'une réductrice, jouant le rôle de "donneur" et l'autre, oxydante, jouant le rôle "d'accepteur".

Certains alcools en milieu acide, les aldéhydes, dans la réaction de CANNIZARO et surtout les composés hydroaromatiques (cyclohexènes, hydronaphtalènes, hydrophénantrènes, etc...) en milieux variés, sont susceptibles de jouer ce double rôle.





(Produits de dismutation)

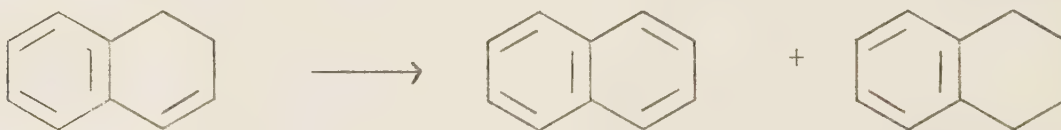
Quelques cas de dismutations effectuées de façon thermique, à partir de dérivés dihydronaphtaléniques, ont été signalés (57, 58, 59).

Mais c'est en général, en catalyse hétérogène ou homogène que ces réactions interviennent le plus facilement.

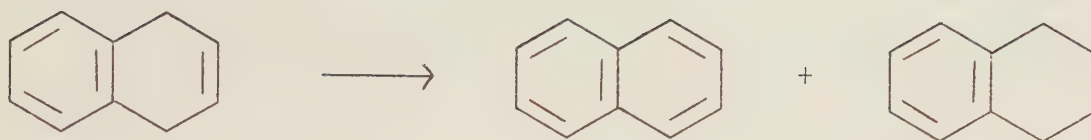
Dans le premier cas, les transferts sont provoqués par les catalyseurs d'hydrogénation, à savoir le nickel de Raney, le platine ou le palladium.

Dans le deuxième cas, les agents de dismutation, très variés, sont principalement des agents acides comme le chlorure d'aluminium, le chlorure stannique, l'acide formique, etc...

Parmi les auteurs qui ont constaté des dismutations de composés dihydronaphtaléniques, en présence de catalyseurs d'hydrogénation, il faut citer WIELAND (60) qui, le premier, a montré que le dihydro-1,2 naphtalène, en présence de palladium, conduisait à un mélange de naphtalène et de tétraline.



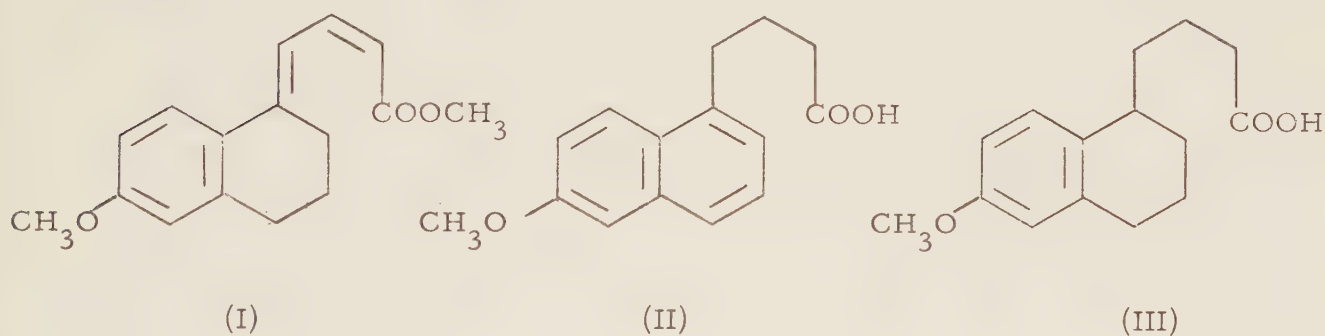
Plus tard, LINSTEAD et coll. (61), opérant en solution dans le tétrahydrofurane, également en présence de palladium, ont provoqué la dismutation du dihydro-1,4 naphtalène.



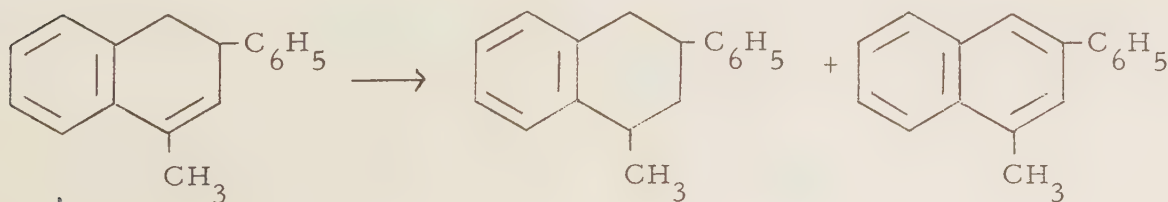
En mettant le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, au contact du même catalyseur, KUSAMA et KOIKE (62) ont obtenu un mélange de méthyl-1 naphthalène et de méthyl-1 tétraline.

Plus récemment, JACQUES et KAGAN (37) ont effectué la même opération, en présence de nickel de Raney.

VILLANI et coll. (63), par hydrogénation sur ce même catalyseur, et hydrolyse du (méthoxy-6 tétrahydro-1,2,3,4 naphtylidène-1)-4 crotonate de méthyle (I), ont isolé l'acide (méthoxy-6 naphyl-1)-4 butyrique (II) et l'acide (méthoxy-6 tétrahydro-1,2,3,4 naphyl-1)-4 butyrique (III), dans les produits de la réaction.



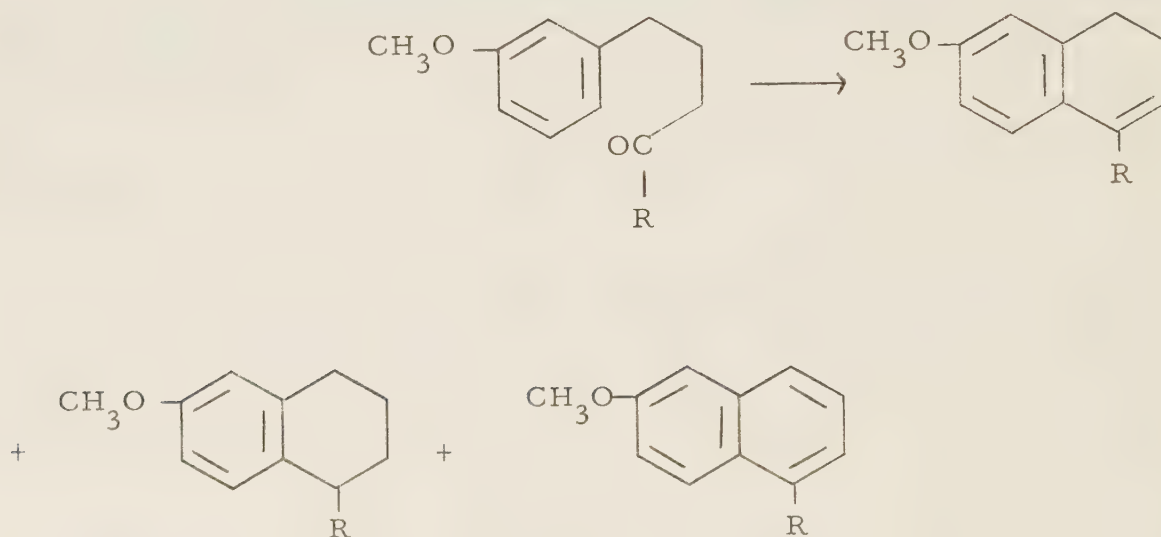
Nous avons constaté pour notre part, qu'en hydrogénant le méthyl-1 phényl-3 dihydro-3,4 naphthalène, en présence de nickel de Raney, une partie de cette dialine se dismutait. Nous avons, en effet, isolé environ 10 % de méthyl-1 phényl-3 naphthalène, dans les produits de la réaction.



Comme agents acides de dismutation utilisés jusqu'à maintenant, il faut noter le chlorure d'aluminium et le chlorure stannique parmi les agents de condensation, l'acide formique, l'anhydride phosphorique et le sulfate acide de potassium, parmi les agents de déshydratation et le chlorhydrate de pyridine, parmi les agents de déméthylation.

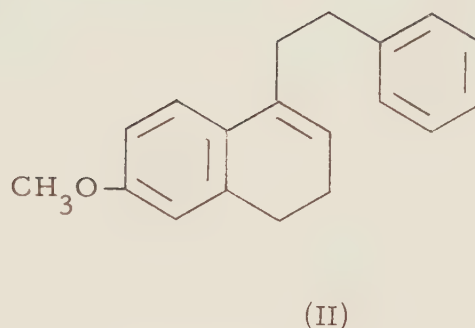
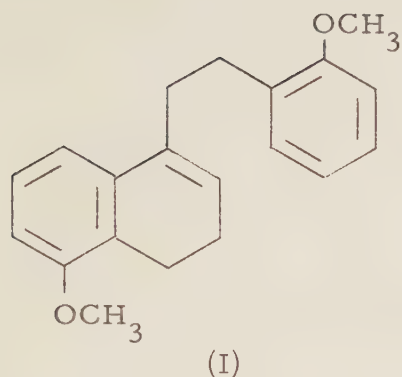
SISIDO et NOZAKI (64, 65), soumettant le dihydro-1, 2 naphthalène et le dihydro-1, 4 naphthalène, à une réaction de FRIEDEL et CRAFTS, avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, ont constaté que ces deux composés se dismutaient.

ROBINSON et WALCKER (26) effectuant la même réaction, également en présence de chlorure d'aluminium, sur certains dérivés du méthoxy-6 dihydro-3, 4 naphthalène ou sur les cétones donnant ces composés par cyclodéshydratation, ont montré qu'une dismutation intervenait avant la condensation.



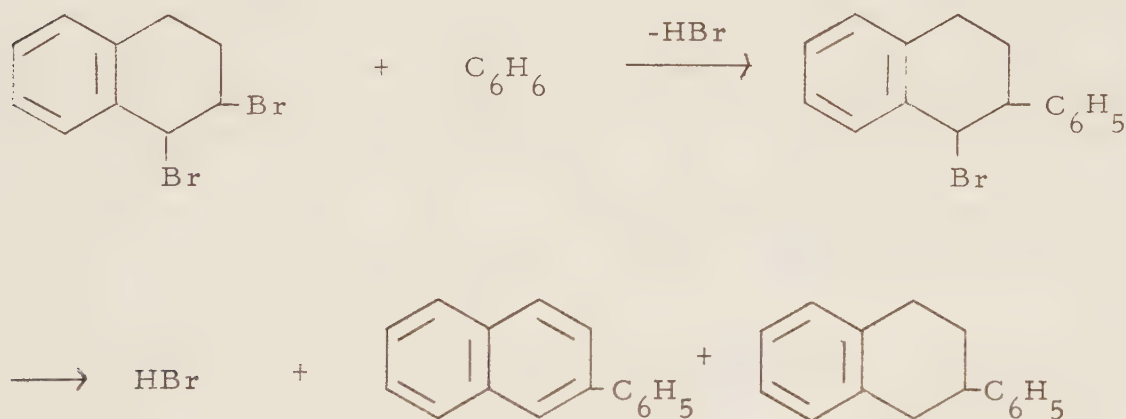
Un cas analogue de dismutation a été décrit par HARDEGGER et coll. (66) : celui du méthoxy-5 (o-méthoxy-phényl-2 éthyl)-1 dihydro-3, 4 naphthalène (I), qui, en présence de chlorure d'aluminium, dans le sulfure de carbone, conduit aux dérivés tétralinique et naphthalénique correspondants.

Le méthoxy-6 (phényl-2 éthyl)-1 dihydro-3, 4 naphthalène (II) a été soumis à une réaction semblable en présence de chlorure stannique, par BUCHTA et KALLERT (67) :



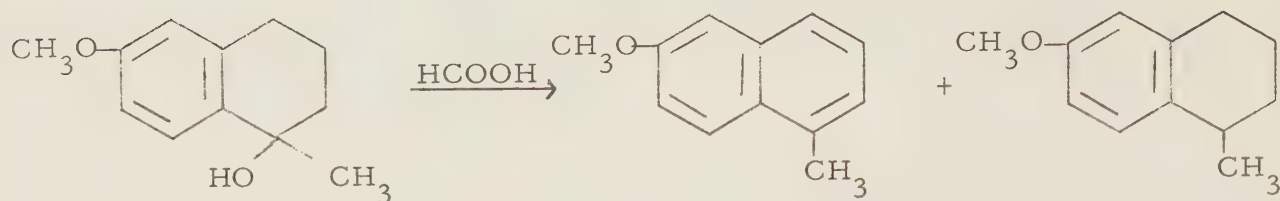
Un autre exemple de dismutation a été noté par SISIDO et NOZAKI (68), au cours de la condensation du dibromo-1,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium.

Les auteurs ont obtenu, parmi les produits de la réaction, un mélange équimoléculaire de phényl-2 naphthalène et de phényl-2 tétraline, qui proviendrait de la dismutation du phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène.



En ce qui concerne les transferts d'hydrogène provoqués par des agents de déshydratation, il faut noter la dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène qui est intervenue au cours de la déshydratation du méthyl-1 tétralol-1, effectuée par V. AUWERS (69), en présence d'anhydride phosphorique. Cet auteur a obtenu un mélange de plusieurs hydrocarbures parmi lesquels il a caractérisé le méthyl-1 naphthalène par formation de son picrate.

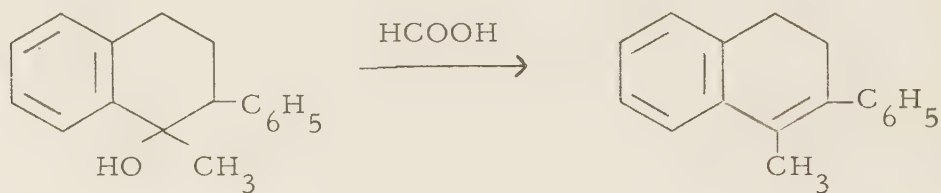
Plus récemment, JACQUES et KAGAN (37), traitant le méthoxy-6 méthyl-1 tétralol-1 par l'acide formique à chaud, ont constaté d'une façon analogue que le méthoxy-6 méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène formé se dismutait en ses homologues naphthalénique et tétralinique.



Il faut remarquer, cependant, que SCHROETER (70), déshydratant le méthyl-1 tétralol-1, également par l'acide formique à chaud, a signalé avoir obtenu uniquement, le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, avec un rendement quantitatif.

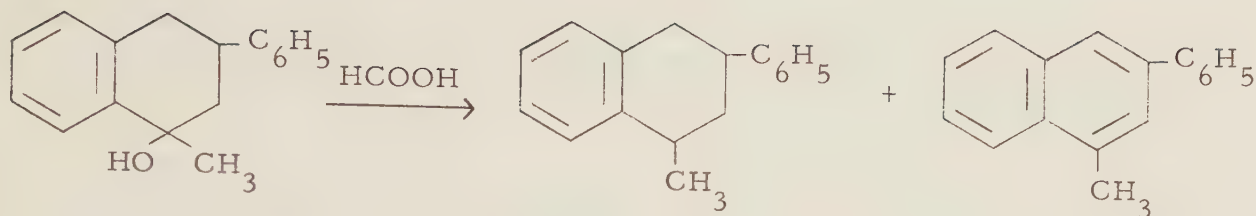
La dismutation qui intervient au cours de la déshydratation d'un tétralol, en présence d'acide formique, semble dépendre, dans une large mesure, de la structure du dihydronaphtalène formé.

Nous avons vérifié, pour notre part, que le méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène, obtenu par action, à chaud, de l'acide formique, sur le méthyl-1 phényl-2 tétralol-1, ne subissait aucune dismutation.



JACQUES et KAGAN (37) avaient fait la même constatation, à partir de l'éthyl-1 phényl-2 tétralol-1.

Par contre, en traitant le méthyl-1 phényl-3 tétralol-1 par le même agent acide et toujours à chaud, le produit obtenu se dismute. Nous avons, en effet, caractérisé dans les produits de la réaction, le méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène et le méthyl-1 phényl-3 naphthalène que nous avons identifiés avec des échantillons de produits purs, par spectrographie ultraviolette.



En présence de sulfate acide de potassium, ENGLISH et CAVAGLIERI (71), déshydratant le méthyl-1 tétralol-1, n'ont pas signalé avoir obtenu, à côté du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène formé, ses produits de dismutation.

JACQUES et KAGAN (37), par contre, déshydratant le méthoxy-6 éthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, en présence du même réactif, et dans les mêmes conditions, ont caractérisé, dans les produits de la réaction, les dérivés de dismutation du dihydronaphtalène formé.

Il est à noter cependant, comme les auteurs précédents (72, 37) l'ont montré, et nous même l'avons vérifié (chapitre III), qu'aucune dismutation n'intervient, quand on déshydrate, par simple distillation, les dérivés du tétralol-1.

Bien que moins actif que l'acide formique, le chlorhydrate de pyridine a également permis à JACQUES et KAGAN (37), d'effectuer la dismutation de certaines dialines. Les auteurs, utilisant ce réactif comme agent de déméthylation des dérivés dihydronaphtaléniques substitués par un groupement méthoxy, ont constaté que cette dernière réaction était souvent accompagnée d'une dismutation.

Dans nos propres expériences, nous avons utilisé, comme agents de transferts, différents réactifs acides autres que ceux décrits précédemment.

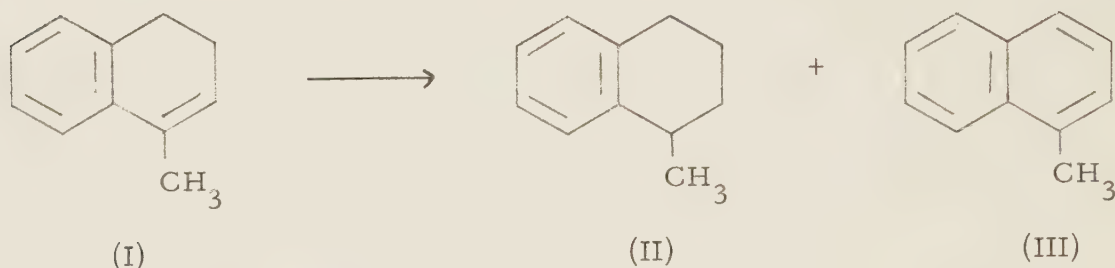
Dans une première série d'essais, concernant la dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, nous avons fait appel à l'acide sulfurique, au mélange de BRADSHER, à l'acide bromhydrique azéotropique et à l'acide acétique, pour étudier l'influence de chacun de ces réactifs sur la réaction.

Dans les autres essais, concernant la dismutation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes substitués, nous avons conservé le mélange de BRADSHER, comme agent de transfert, et avons étudié l'influence des substituants sur la réaction.

I - Dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène.

Nous avons effectué des essais de dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, à l'aide de différents réactifs acides, pour voir l'influence de chacun, sur la réaction.

Le mélange recueilli, après traitement, est constitué de méthyl-1 naphthalène, de méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène, et de méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène n'ayant pas réagi. L'analyse du mélange, par chromatographie en phase gazeuse, nous a permis de calculer les pourcentages relatifs de ces composés, après chaque essai.



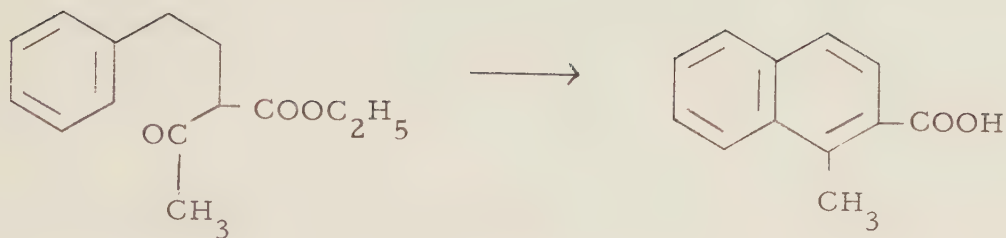
1° - Dismutation effectuée en présence d'acide sulfurique :

Nous avons constaté que le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, traité par l'acide sulfurique concentré, à une température voisine de 0°; pendant une demi-heure, se dismutait presque totalement. La composition du mélange obtenu est la suivante :

(pourcentages en poids)		
Méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène (I)	:	3 %
Méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (II):		54 %
Méthyl-1 naphthalène (III)	:	43 %

L'acide sulfurique apparait donc, comme un excellent agent de dismutation.

Rappelons qu'AUWERS et MÖLLER (22), traitant l'acétyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle, par ce réactif, avaient isolé, en opérant à température ambiante, l'acide méthyl-1 naphthoïque -2 (chapitre II).



Compte tenu de notre observation, il semble probable que ce dernier composé provienne de la dismutation de l'acide méthyl-1 dihydro-3,4 naphtoïque-2, préalablement formé par cyclodéshydratation de la cétone γ -arylée.

2° - Dismutation effectuée en présence du réactif de BRADSHER :

Nous avons effectué plusieurs essais de dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, en présence du mélange de Bradsher. Pour des concentrations en réactifs identiques, et à la température de reflux du mélange réactionnel, nous avons obtenu les résultats suivants, en faisant varier uniquement le temps de réaction :

La concentration est de 1 g de dialine pour 10 g de mélange de BRADSHER. Les pourcentages sont donnés en poids.

Durée de traitement	Méthyl-1 dialine (I)	Méthyl-1 tétraline (II)	Méthyl-1 naphthalène (III)
0 h 30	16 %	41,5 %	42,5 %
1 h	11 %	44,5 %	44,5 %
1 h 30	6,5 %	51 %	42,5 %

Nous avons remarqué également que le méthyl-1 tétralol-1 traité par le mélange de BRADSHER au reflux, se déshydratait très rapidement et que le dihydronaphthalène formé se dismutait.

3° - Dismutation effectuée en présence d'acide bromhydrique azéotropique :

L'acide bromhydrique utilisé seul, semble moins efficace que le mélange de BRADSHER, en temps qu'agent de dismutation.

La concentration étant de 1 g de méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène pour 10 g d'acide bromhydrique azéotropique, et la tempé-

rature de réaction, celle du reflux du mélange, nous avons obtenu les pourcentages relatifs en poids suivants, après 1 heure de traitement :

Méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène (I)	:	64 %
Méthyl-1 tétrahydro-1,2,3,4 naphthalène (II)	:	19 %
Méthyl-1 naphthalène (III)	:	17 %

4° - Essai de dismutation en présence d'acide acétique :

Nous avons constaté que le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène ne subissait aucune dismutation lorsqu'on le traite par l'acide acétique au reflux, pendant 10 heures.

5° - Dismutation en présence de chlorure d'aluminium :

Nous n'avons pas traité le méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène pur, par le chlorure d'aluminium. Cependant, lors de la cyclodéshydratation de la phényl-5 pentanone-2 effectuée à l'aide de ce réactif en suspension dans le sulfure de carbone, nous avons constaté que la dismutation du dérivé dihydronaphtalénique formé intervenait. Nous avons, en effet, caractérisé le méthyl-1 naphthalène et la méthyl-1 tétraline, dans les produits de réaction (chapitre II).

Le chlorure d'aluminium utilisé à froid, est donc un agent de transfert très convenable, ce qu'avaient déjà noté HARDEGGER et coll. (66), à la suite de leurs observations concernant la dismutation du méthoxy-5 (o-méthoxy-phényl-2 éthyl)-1 dihydro-3,4 naphthalène (voir page 108).

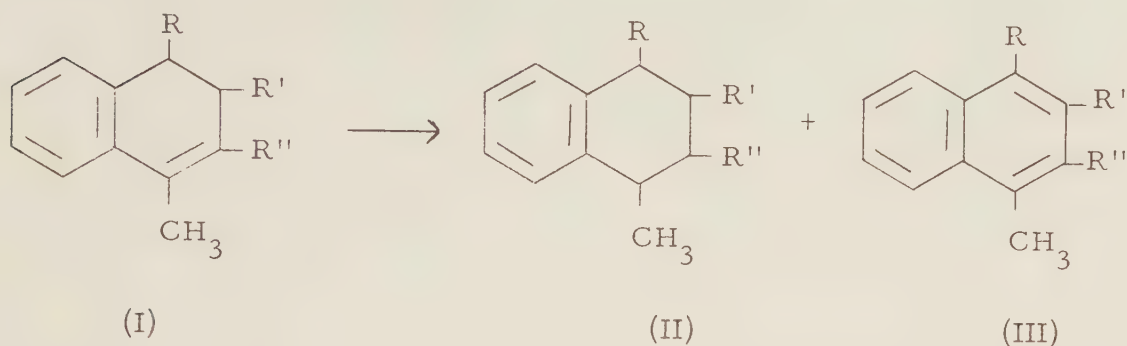
II - Dismutation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes substitués par un groupement méthyle ou phényle, en position 2-3 ou -4.

Nous avons utilisé le réactif de BRADSHER pour dismuter les différentes dialines (I) substituées par un groupement méthyle ou phényle sur le cycle partiellement hydrogéné.

Dans chacun de nos essais, nous avons traité la même quantité molaire de dialine, à savoir sept millièmes de mole, par dix grammes de réactif acide, à la température de reflux du mélange réactionnel.

Nous avons obtenu, dans chaque cas, les dérivés tétralénique (II) et naphthalénique (III) correspondants. Nous avons également re-

trouvé une partie du dihydronaphtalène (I) engagé, nous étant fixé une durée de réaction limitée, dans le but de comparer les différents résultats et d'étudier l'influence des substituants sur la vitesse de la réaction.



a ($R=R'=R''=H$), b ($R=CH_3, R'=R''=H$), c ($R=R'=H, R''=CH_3$), d ($R=R'=H, R''=CH_3$), e ($R=C_6H_5, R'=R''=H$), f ($R=R''=H, R'=C_6H_5$), g ($R=R'=H, R''=C_6H_5$).

Dans la plupart des cas, nous avons obtenu, approximativement, la même quantité molaire de dérivé naphtalénique (II) que de dérivé tétralinique (III) correspondant, ce qui est en accord avec la théorie. Cependant deux exceptions sont à noter :

Le cas du diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphtalène (I d) et du méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphtalène (I g) qui conduisent respectivement à des produits de dismutation en quantité très inégale. Dans les deux cas, le dérivé naphtalénique est en proportion très supérieure.

Les résultats indiqués dans le tableau I (page 116) donnent la composition (%) de la phase organique après traitement (dosage par chromatographie gazeuse).

Notons que le diméthyl-1,4 dihydro-3,4 naphtalène (I b) pur, n'a pas été traité. On peut vérifier néanmoins, qu'il se dismute également, en se rapportant à la cyclodéshydratation de la phényl-5 hexanone-2 (chapitre II).

D'après les résultats obtenus, on remarque que les dialines substituées par un groupement méthyle réagissent plus vite que celles substituées par un groupement phényle, pour une même position du substituant.

D'autre part, l'ordre de réactivité des dialines, suivant la place des substituants, est le même quand on remplace les groupements méthyles par les groupements phényles :

TABLEAU I

Dialine de départ	Durée de traitement	Composition (%) du mélange obtenu (pourcentage en poids)		
		Dialines	Tétralines	Naphtalènes
Méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène (I a)	0 h 30 1 h 1 h 30	(I a) 16 11 6, 5	(II a) 41, 5 44, 5 51	(III a) 42, 5 44, 5 42, 5
Diméthyl-1, 3 dihydro-3, 4 naphtalène (I c)	1 h 1 h 30	(I c) 8 0	(II c) 48 54, 5	(III c) 44 45, 5
Diméthyl-1, 2 dihydro-3, 4 naphtalène (I d)	1 h 4 h	(I d) 70, 5 28	(II d) 8 13	(III d) 21, 5 59
Méthyl-1 phényl-4 dihydro-3, 4 naphtalène (I e)	1 h 3 h 28 h	(I e) 84 80 18	(II e) 8 10 41	(III e) 8 10 41
Méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphtalène (I f)	0 h 30 1 h 3 h 28 h	(I f) 76 58 57 34 0	(II f) 12 21 21, 5 33 50	(III f) 12 21 21, 5 33 50
Méthyl-1 phényl-2 dihydro-3, 4 naphtalène (I g)	3 h 6 h	(I g) 100 76	(II g) 0 8	(III g) 0 16

Ce sont les méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes substitués en -2 qui réagissent le moins rapidement et celles substituées en -3 qui réagissent le plus rapidement, pour une substitution de même nature.

Nous donnons ci-dessous, un classement des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes suivant leur aptitude décroissante à la dismutation :

Dialines ⁽¹⁾	Nature et position des substituants
Diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène (Ic)	Méthyle en-3
Méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène (I a)	
Méthyl-1 phényl-3 dihydro-3,4 naphthalène (I f)	Phényle en -3
Diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphthalène (I d)	Méthyle en -2
Méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène (I e)	Phényle en -4
Méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphthalène (I g)	Phényle en -2

- (1) Les résultats concernant la dismutation du diméthyl-1,4 dihydro-3,4 naphthalène (I b) formé par cyclodéshydratation de la phényl-5 hexano-2 (chapitre II) montrent que cette dialine a une réactivité voisine de celles du diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène (I c) et du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène (I a).

III - Mécanisme de la dismutation des dihydronaphtalènes, en milieu acide.

1° - Mécanisme général de la dismutation :

JACQUES et KAGAN (37), effectuant la dismutation de certaines dialines en différents milieux, ont envisagé le phénomène d'un point de vue pratique, soulignant néanmoins que la facilité, voire même la possibilité de cette réaction était étroitement liée aux facteurs structuraux.

SCRIBE et PALLAUD (73) ont montré également que le facteur stérique avait une grande influence sur le phénomène.

D'autre part, il est un fait certain que la nature de la catalyse et des agents de dismutation jouent un rôle important.

Nous n'étudierons ici que le mécanisme relatif à la dismutation des dihydronaphtalènes, en catalyse homogène acide.

Si ce mécanisme n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune hypothèse, jusqu'à maintenant, celui, plus général, des transferts d'hydrogène entre deux molécules de nature différente, a été étudié par certains auteurs.

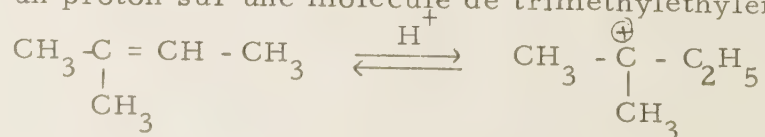
Le phénomène s'effectue, en milieu acide, par l'intermédiaire d'un transfert d'ion hydrure entre une molécule réductrice, possédant un hydrogène labile, libérable avec sa paire d'électrons, et un carbocation accepteur. Celui-ci est formé préalablement, soit par l'attaque d'un proton du milieu, sur un système nucléophile d'une autre molécule, en général une liaison multiple, soit par scission hétérolytique de cette autre molécule.

Nous retiendrons deux exemples types de ce genre de transfert.

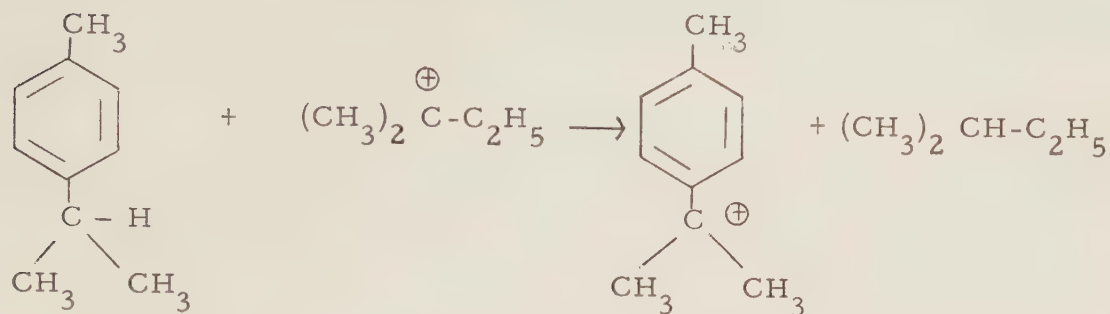
IPATIEFF, PINES et coll. (74) faisant réagir le méthyl-4 cyclohexène avec le p-cymène en présence d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, ont obtenu 62 à 80 % de méthylcyclohexane et de tétraméthyl-1,3,3,6 p-tolyl-1 indane, le méthylcyclohexyl p-cymène attendu, n'étant formé qu'en très petite quantité. Remplaçant le méthylcyclohexène par une oléfine ramifiée à chaîne droite comme le triméthyl éthylène, les auteurs ont obtenu également une réaction de transfert, avec formation de méthyl-2 butane et de tétraméthyl-1,3,3,6 p-tolyl-1 indane.

Le schéma réactionnel proposé est le suivant :

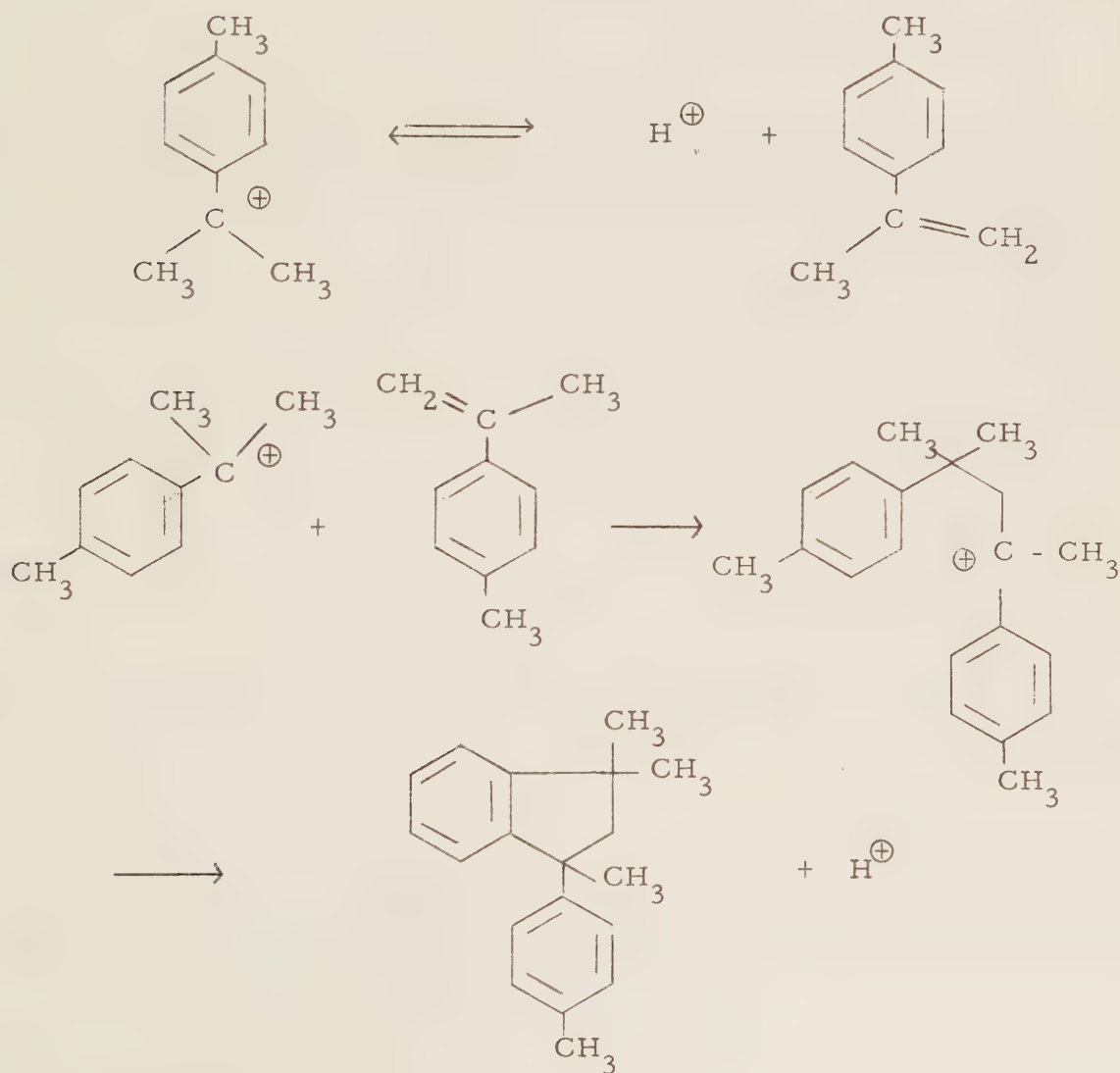
(1) Attaque d'un proton sur une molécule de triméthyléthylène :



- (2) Transfert d'un ion hydrure, à partir du carbone tertiaire du p-cymène, au profit du carbocation formé et obtention du méthyl-2 butane.



- (3) Formation du tétraméthyl-1,3,3,6 p-tolyl-1 indane par le processus suivant :



Dans une étude ultérieure, les auteurs (75, 76) faisant réagir le méthyl-4 cyclohexène avec plusieurs p-alcoyl toluènes, en milieu acide, ont montré que le transfert était plus ou moins important suivant que le substituant alcoyl du donneur possédait ou non un atome d'hydrogène tertiaire et suivant la position de cet atome.

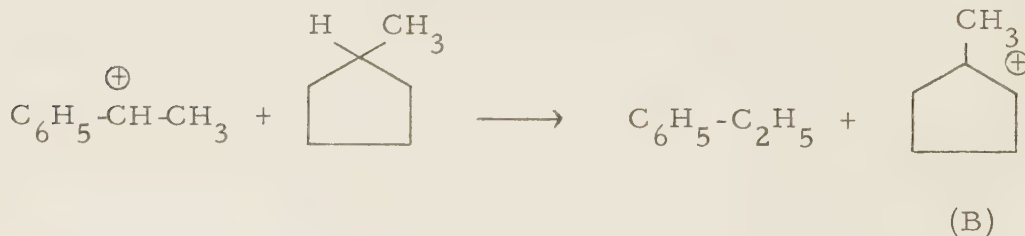
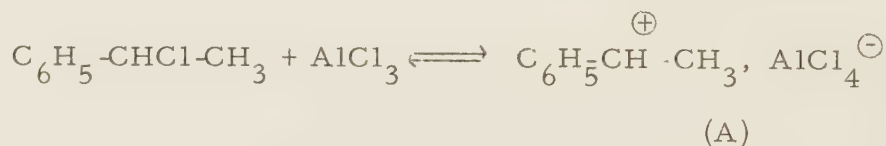
Un autre exemple du phénomène concerne les essais de condensation du dichloro-1,1 éthane sur le benzène, effectués par SCHMERLING et coll. (77) en présence de chlorure d'aluminium. Les auteurs ajoutant du méthylcyclopentane au mélange réactionnel, ont constaté la formation d'éthylbenzène et de méthylcyclopentylbenzène, isolés en proportion équivalente.

Le schéma réactionnel proposé est le suivant :

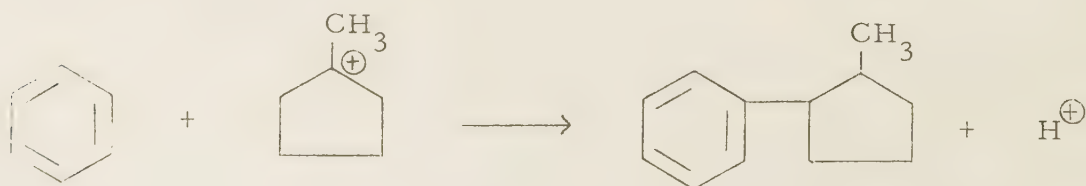
Une réaction de FRIEDEL et CRAFTS régit le premier stade de la réaction :



Au cours de la deuxième étape, le méthylcyclopentane, par son action réductrice, empêche la formation de diphénylthane en libérant un ion hydruure au profit du carbocation (A) et transforme ce dernier en éthylbenzène :



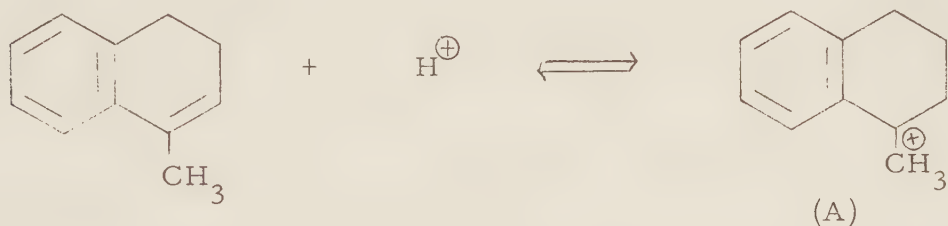
L'ion méthylcyclopentyl (B) formé, se réarrange ensuite et réagit sur le benzène suivant une réaction de FRIEDEL et CRAFTS pour donner le méthyl-2' cyclopentylbenzène :



En ce qui concerne les possibilités de transfert d'ion hydrure en milieu polaire, il est nécessaire, comme DENO et coll. (78) l'ont souligné, au début d'une note bibliographique sur ce sujet, que le système accepteur ait un déficit électronique réel ou en puissance, en l'un de ses points et que le système donneur possède un hydrogène dont la mobilité sous forme d'ion hydrure soit effective.

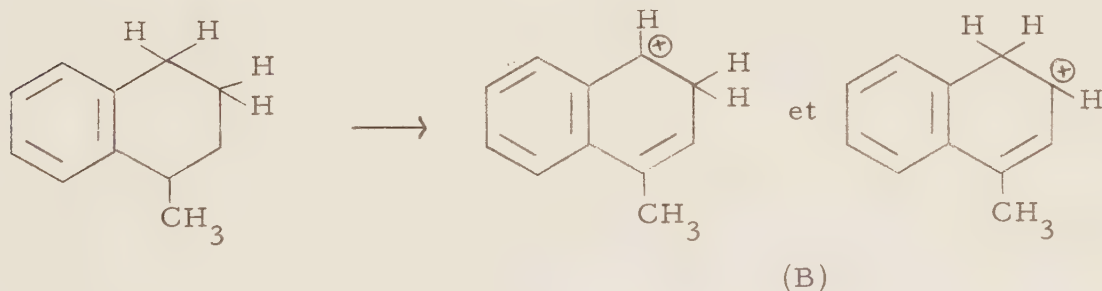
Les dérivés dihydronaphtaléniques sont susceptibles de répondre à la fois à ces deux conditions.

La double liaison styrylique peut être protonisée, en milieu acide. Un carbocation (A) est alors formé. Dans le cas des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes, ce carbocation est tertiaire.



D'autre part, les atomes d'hydrogène appartenant au système saturé $C_3 - C_4$, confèrent à la molécule, ses propriétés réductrices.

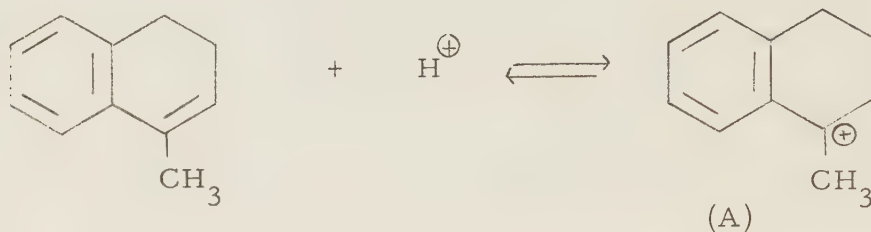
Ces atomes, même s'ils sont secondaires, peuvent être libérés sous forme d'ion hydrure, d'autant plus qu'ils conduisent, dans le cas où ils le sont effectivement, à des ions de type allylique (B), stabilisés par résonance. Cette possibilité a déjà été admise par BARTLETT et coll. (12), à propos de la self-saturation des oléfines, en présence d'halogénure d'aluminium.



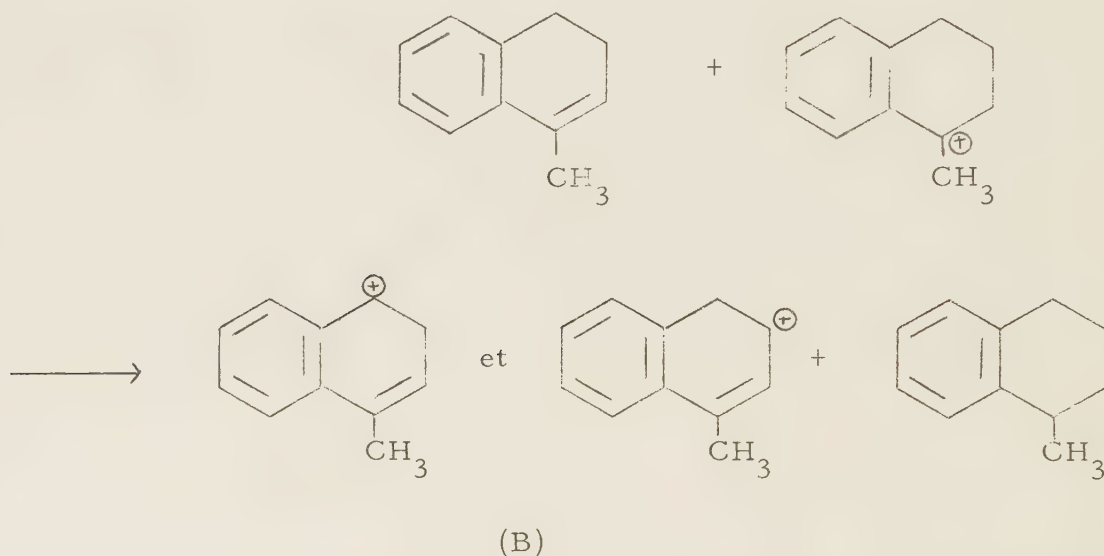
Il faut noter que le système donneur ne joue son véritable rôle qu'en fonction du système accepteur et que la formation du carbocation (B) ne peut être effectuée qu'en présence du carbocation (A), accepteur. Il y a oxydo-réduction entre les deux systèmes.

A la suite de ces considérations, il semble qu'on puisse admettre le mécanisme suivant, pour la dismutation des dihydronaphtalènes, en milieu acide :

- (1) Attaque d'un proton sur la double liaison styrylique, avec formation d'un carbocation (A) :

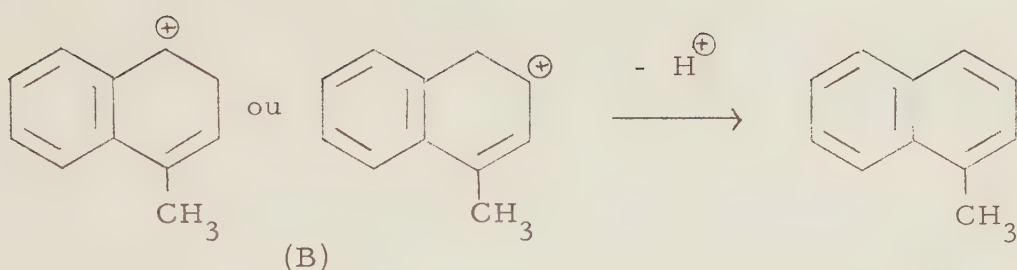


- (2) Transfert d'un ion hydrure, à partir du carbone C₃ ou C₄ d'une molécule de dialine, au profit du carbocation (A). Formation du dérivé tétralinique et d'un nouveau carbocation (B) de type benzylique ou allylique.



Il semble que l'ion hydrure soit libéré préférentiellement d'une des deux positions possibles C₃ ou C₄, suivant la nature des substituants que ces carbones peuvent porter.

- (3) Perte d'un proton à partir du carbocation (B) avec formation du dérivé naphtalénique.



Notons que le transfert d'ion hydrure impliqué dans la deuxième étape s'effectue toujours, comme l'ont fait remarquer DENO et coll. (78), par contact des deux molécules intéressées. Les ions hydrures échangés ne s'individualisent pas comme peuvent le faire les protons du milieu. On ne constate d'ailleurs jamais la formation d'hydrogène moléculaire par réaction entre les deux.

Discussion.

Nous avons vu, d'après nos résultats concernant la dismutation du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène, que la nature du catalyseur avait une grande influence sur la réaction.

Il semble que la dismutation d'une dialine soit largement fonction de sa solubilité relative dans le milieu réactionnel et de la polarité de l'agent acide utilisé.

De nombreux facteurs impliquant les effets électroniques et stériques des substituants, peuvent également intervenir dans la réaction, à savoir, compte tenu du mécanisme proposé :

- La position d'équilibre entre la dialine et le carbocation à partir de laquelle il est formé.
- Le caractère positif de ce carbocation.
- Le caractère secondaire ou tertiaire de l'hydrogène libéré sous forme d'ion hydrure ainsi que sa mobilité.
- La nature stérique des substituants.

Ce dernier facteur est surtout important en ce qui concerne l'étape réactionnelle qui implique le transfert d'ion hydrure, celui-ci s'effectuant, comme nous l'avons déjà noté, par contact des deux molécules intéressées.

Tous les facteurs de réactivité étant étroitement liés, nos résultats expérimentaux qui en sont des bilans, sont difficiles à interpréter, d'autant plus qu'ils ne concernent l'influence que des substituants méthyle et

phényle placés en certaines positions de la molécule. Nous essayerons néanmoins d'en tirer quelques renseignements.

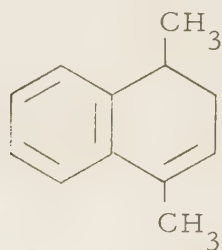
Influence d'un substituant en position -3 ou -4.

Un substituant placé en -3 ou -4 ne devrait pas avoir une grande influence sur l'équilibre de la première étape réactionnelle, ni sur la valeur effective de la charge du carbocation (A), étant donnée la dilution des effets que pourrait avoir ce substituant, vers la double liaison styrylique.

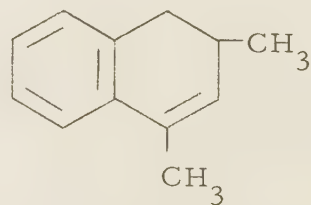


Par contre, l'influence d'un substituant en -3 ou -4, sur le transfert d'ion hydrure concernant la deuxième étape de la réaction, devrait nettement se faire sentir.

Nous avons constaté, en fait, qu'un groupement méthyle en -3, favorisait la dismutation. Bien que nous n'ayions pas effectué la réaction à partir du diméthyl-1,4 dihydro-3,4 naphtalène pur, la dismutation qui succède à la cyclodéshydratation de la phényl-5 hexanone-2 (chapitre II) montre que cette dialine a une vitesse de réaction sensiblement du même ordre que celle du diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphtalène. Dans les deux cas, un départ d'ion hydrure à partir des positions envisagées -3 et -4, serait favorisé. Le substituant méthyle, par sa position d'une part, rend tertiaire l'hydrogène susceptible d'être libéré et par son effet inductif positif d'autre part, tend à libérer plus facilement cet hydrogène sous forme d'ion hydrure.



(I a)

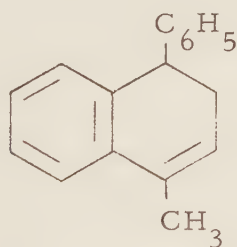


(I b)

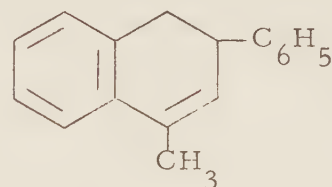
Il faut cependant remarquer que la réactivité du diméthyl-1,4 dihydro-3,4 naphthalène (I a) et celle du diméthyl-1,3 dihydro-3,4 naphthalène (I b), ne sont guère plus grandes que celle du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène. Les influences favorables du substituant méthyle en position -3 ou -4 semblent être en grande partie contrecarrées par la gêne stérique que provoque ce substituant surtout en ce qui concerne l'étape du transfert de l'ion hydrure.

Nous avons constaté, par ailleurs, qu'un substituant phényle placé aux mêmes positions -3 et -4 diminuait la réactivité de la dialiène. L'effet inductif négatif de ce substituant qui a tendance à diminuer la mobilité de l'hydrogène devant partir sous forme d'ion hydrure, et l'encombrement stérique de ce même substituant sont probablement la cause de cette diminution de réactivité.

Le fait que le méthyl-1 phényl-3 dihydro-3,4 naphthalène (I e) se dismute plus rapidement que le méthyl-1 phényl-4 dihydro-3,4 naphthalène (I d), dans les mêmes conditions opératoires, s'explique difficilement. La formation du carbocation (A) est peut être favorisée dans le premier cas. Il est possible aussi que le départ d'ion hydrure s'effectue plus facilement à partir du carbone-4 qu'à partir du carbone -3.



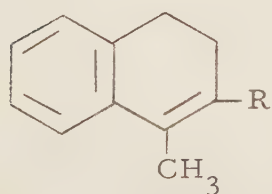
(I d)



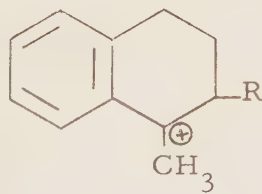
(I e)

Influence d'un substituant en position -2.

Un groupement porté par le carbone -2 permet la formation du carbocation (A) et du carbocation (A_1), les carbones C_1 et C_2 portant le même nombre de substituants. La charge positive effective de l'un ou l'autre de ces carbocations peut être diminuée par un apport électronique dû à l'effet inductif ou mésomère négatif de ces substituants.

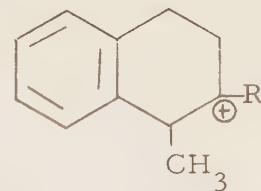


(1)



(A)

et

 (A_1)

c ($R=CH_3$) ; f ($R = C_6H_5$).

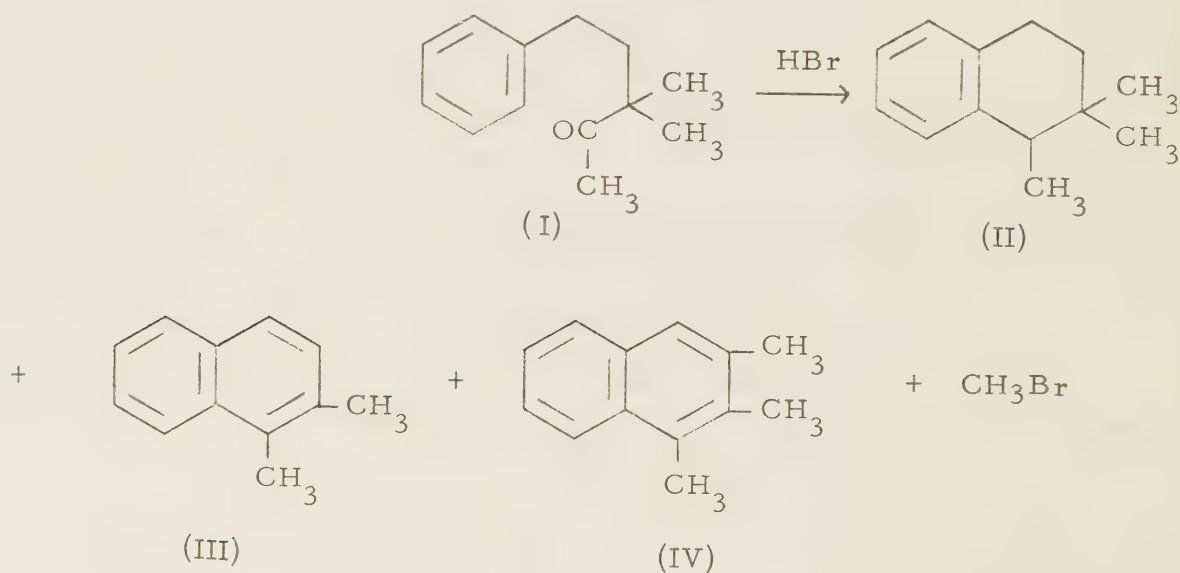
D'autre part l'encombrement stérique d'un groupement méthyle et surtout d'un groupement phényle en position -2 semble nuisible à l'approche de la molécule (I) vers le carbocation (A) ou (A₁) pour le transfert d'ion hydrure.

Les résultats montrent, en effet, que le diméthyl-1,2 dihydro-3,4 naphtalène (I c) et le méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphtalène (I f) sont bien moins rapidement dismutés que le méthyl-1 dihydro-3,4 naphtalène.

Le méthyl-1 phényl-2 dihydro-3,4 naphtalène (I f) est la dialine la plus lente à réagir. Le fait que sa double liaison styrylique soit conjuguée avec deux noyaux phényles semble être un élément supplémentaire de sa stabilité.

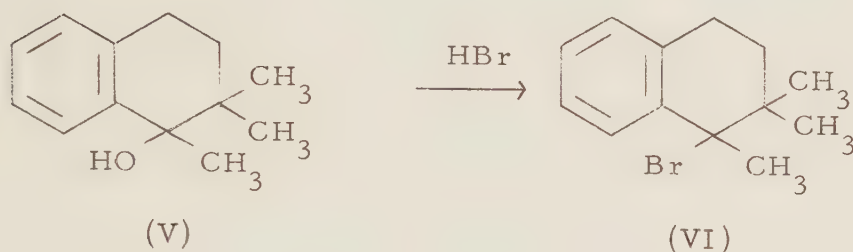
2° - Mécanisme de la dismutation qui succède à la cyclodéshydratation de la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 :

Nous avons vu que la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2 (I) conduisait, par cyclodéshydratation en présence d'acide bromhydrique azéotropique, à un mélange de triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène (II), de diméthyl-1,2 naphtalène (III) et de triméthyl-1,2,3 naphtalène (IV) (chapitre II). Nous avons également constaté la présence de bromure de méthyle, dans les produits de la réaction :

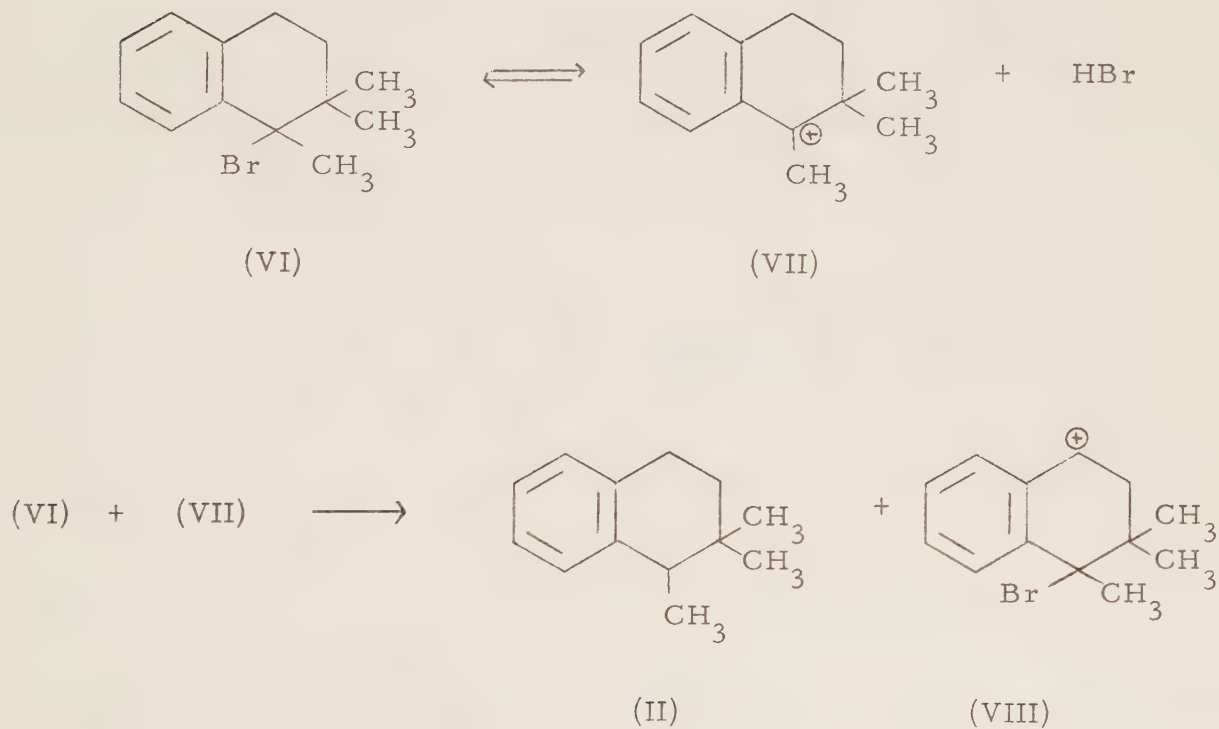


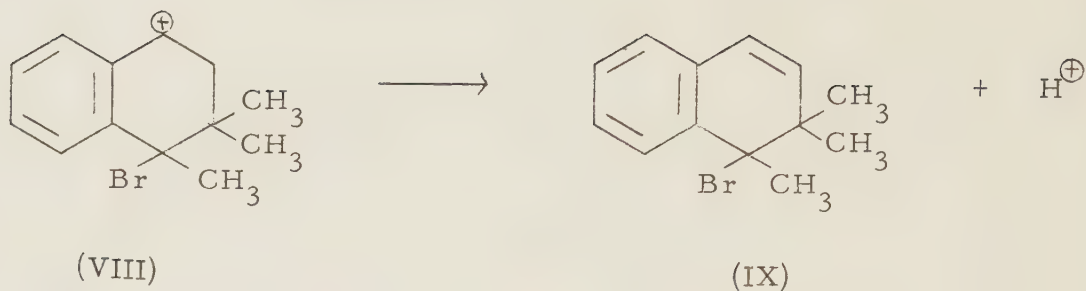
Pour l'étape réactionnelle qui implique la cyclisation de la cétone (I), on peut faire appel au mécanisme généralement admis (voir page 52). On serait alors conduit au triméthyl-1,2,2 tétralol-1 (V) ou plutôt au

bromo-1 triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène (VI), la réaction étant effectuée en présence d'acide bromhydrique.



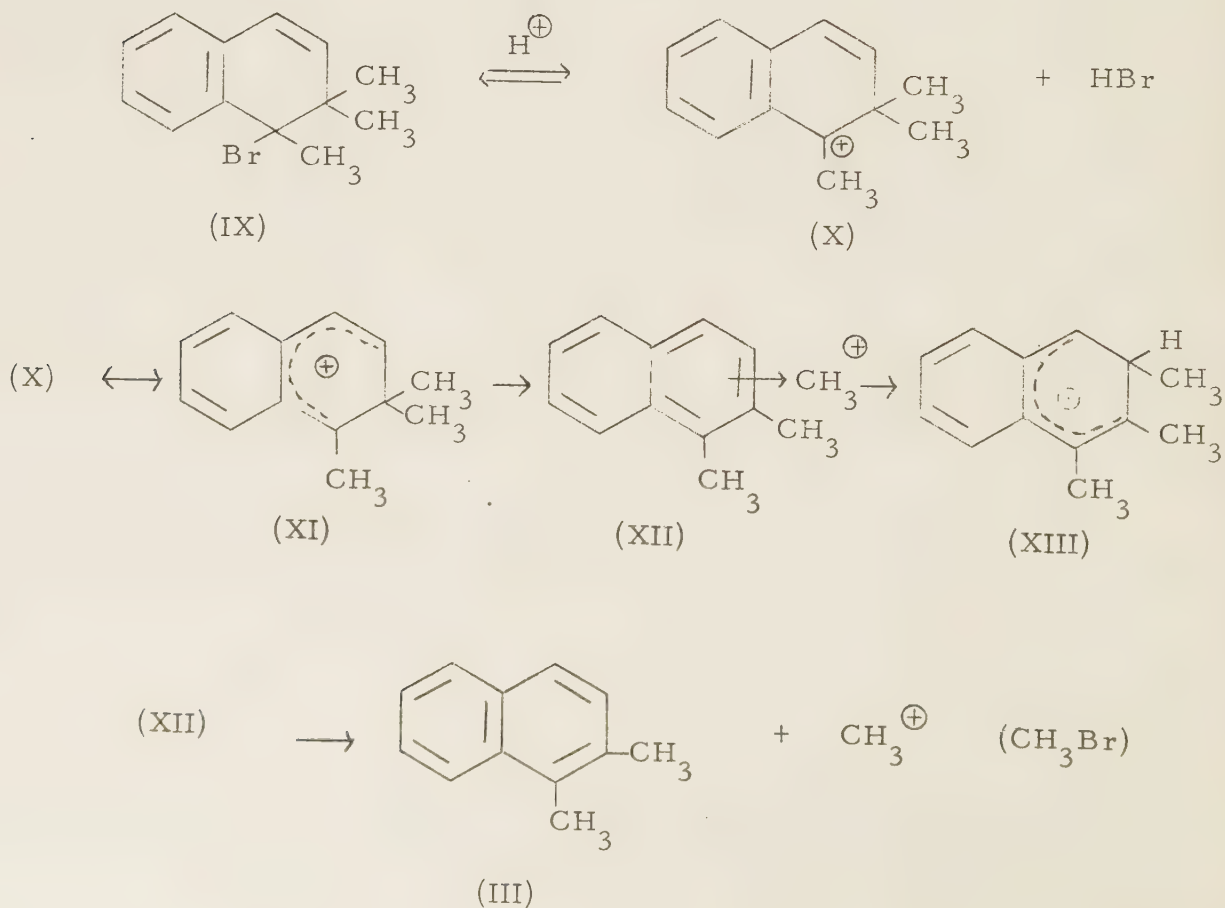
Par transfert d'ion hydrure entre ce dernier composé (VI) et le carbocation (VII) formé à partir de lui, l'étape réactionnelle suivante conduirait au triméthyl-1,2,2 tétrahydro-1,2,3,4 naphtalène (II) et au carbocation (VIII), qui par perte d'un proton donnerait le bromo-1 triméthyl-1,2,2 dihydro-1,2 naphtalène (IX).

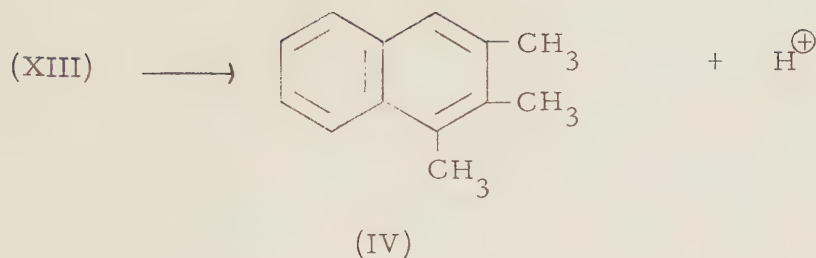




Cette partie du schéma réactionnel est en accord avec le mécanisme que nous avons vu au sujet de la dismutation des dihydronaphtalènes, en milieu acide.

Le bromo-1 triméthyl-1,2,2 dihydro-1,2 naphtalène (IX) instable, conduirait ensuite au diméthyl-1,2 naphtalène (III) et au triméthyl-1,2,3 naphtalène (IV), par le processus réactionnel schématisé ci-dessous:





Cette dernière partie de la réaction impliquerait un réarrangement de JACOBSEN, avec migration d'un ion méthyle (79).

Les ions naphthalénonium (XI) et (XIII) ainsi que le complexe π (XII) sont les formes intermédiaires probables, comme l'ont montré Mc CAULAY et LIEN (80), à propos de l'isomérisation des polyméthylbenzènes, en présence de trifluorure de bore et d'acide fluorhydrique anhydre, et comme l'ont montré également SULD et STUART (81) à propos de l'isomérisation des diméthyl naphthalènes en présence d'acide fluorhydrique anhydre.

Le fait que la majeure partie des ions méthyles soient expulsés, durant la migration, est inhabituel, dans ce genre de réaction. Nous n'avons pas trouvé d'exemple semblable dans les travaux relatifs à ces réarrangements. La formation de bromure de méthyle durant la réaction, confirme cependant le fait. Il semble que le complexe ionique (XII) puisse se stabiliser en perdant un cation méthyle et ainsi conduire au diméthyl-1,2 naphthalène (III).

Le carbocation (XIII), par perte d'un proton donnerait quant à lui, le triméthyl-1,2,3 naphthalène (IV).

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Différents modes opératoires utilisés.

1° - Dismutation du méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène à l'aide de réactifs autres que le mélange de BRADSHER :

a) Dismutation en présence d'acide sulfurique :

On verse goutte à goutte 1 g de méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène dans 7 cm³ d'acide sulfurique commercial, en veillant à ce que la température du mélange réactionnel reste voisine de 0°. Après l'addition, on laisse au repos pendant une demi-heure, on dilue avec de la glace et on extrait la phase organique à l'hexane. La couche extraite, est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium et à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage et évaporation du solvant, le résidu est analysé par chromatographie en phase vapeur.

b) Dismutation en présence d'acide bromhydrique azéotropique :

On porte à reflux 1 g de dialine dans 10 g d'acide bromhydrique azéotropique, pendant une heure. On traite alors comme précédemment et on analyse le mélange obtenu par chromatographie.

c) Essai de dismutation en présence d'acide acétique :

On porte à reflux 1 g de dialine dans 10 g d'acide acétique pendant 10 heures. Après traitement, on analyse le mélange recueilli, par chromatographie.

2° - Dismutation des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes, à l'aide du réactif de BRADSHER :

On porte à reflux, pendant un temps variable, sept millièmes de mole de dialine dans 10 g de mélange de BRADSHER.

Une fois le reflux terminé, on introduit un mélange glace-sel dans le milieu réactionnel et on extrait la couche organique à l'hexane. Après lavages au bicarbonate de sodium, et à l'eau jusqu'à neutralité, on sèche sur sulfate de sodium anhydre et on évapore le solvant. Le résidu est alors analysé par chromatographie en phase vapeur.

II - Analyse chromatographique des produits obtenus.

Les pics obtenus par chromatographie gazeuse du mélange recueilli après traitement, et les temps de rétention correspondants, sont identifiés avec ceux obtenus, dans les mêmes conditions, après cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 et dismutation des dialines formées (chapitre II).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

1° - Pour les produits provenant du traitement du méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalène et de ses dérivés méthylés :

- Colonne en cuivre : longueur 2 m
diamètre 6 mm
- Phase stationnaire : Fire Brick à 40 % de Silicone S. E. 30
- Gaz vecteur : Hydrogène, débit 5 l/h à 7 l/h
- Température colonne : 155°.

2° - Pour les produits provenant du traitement des méthyl-1 dihydro-3,4 naphthalènes substitués par un phényle :

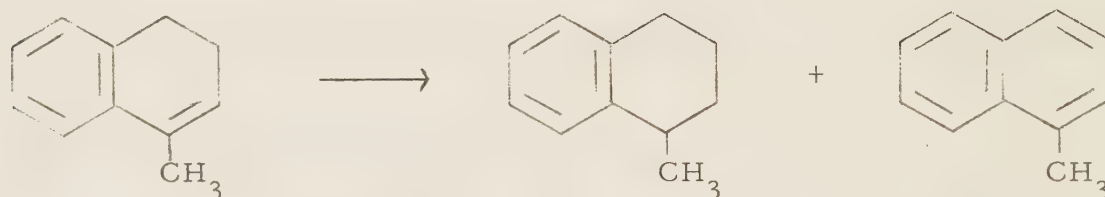
- Colonne en cuivre : longueur 2 m
diamètre 6 mm

- Phase stationnaire : Fire Brick à 40 % de Silicone S. E. 30
- Gaz vecteur : Hydrogène ; débit 10 l/h
- Température colonne : 200°.

On mesure, par planimétrie, la surface des pics mis en évidence par l'analyse. On obtient ainsi le pourcentage relatif en poids des composés du mélange recueilli après traitement.

Nous avons obtenu, pour chaque essai, trois pics qui correspondent, dans l'ordre croissant des temps de rétention, au dérivé tétralinique, à la fraction de dialine n'ayant pas réagi et au dérivé naphthalénique.

III - Dismutation du méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène.



1° - Dismutation en présence d'acide sulfurique :

1 g de méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène ($7 \cdot 10^{-3}$ mole) réagissent avec 7 cm³ d'acide sulfurique commercial.

Après traitement, on recueille un mélange ayant la composition suivante :

Méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène	: 3 %
Méthyl-1 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène	: 54 %
Méthyl-1 naphtalène	: 43 %

2° - Dismutation en présence d'acide bromhydrique azéotrope :

On porte à reflux 1 g de méthyl-1 dihydro-3, 4 naphthalène ($7 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 10 g d'acide bromhydrique azéotrope, pendant 1 heure.

Après traitement, on recueille un mélange ayant la composition suivante :

Méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène	: 64 %
Méthyl-1 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène	: 19 %
Méthyl-1 naphtalène	: 17 %.

3° - Essai de dismutation en présence d'acide acétique :

On porte à reflux 1 g de méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène dans 10 g d'acide acétique, pendant 10 heures.

Après traitement, on constate que le produit recueilli n'est autre que la dialine de départ.

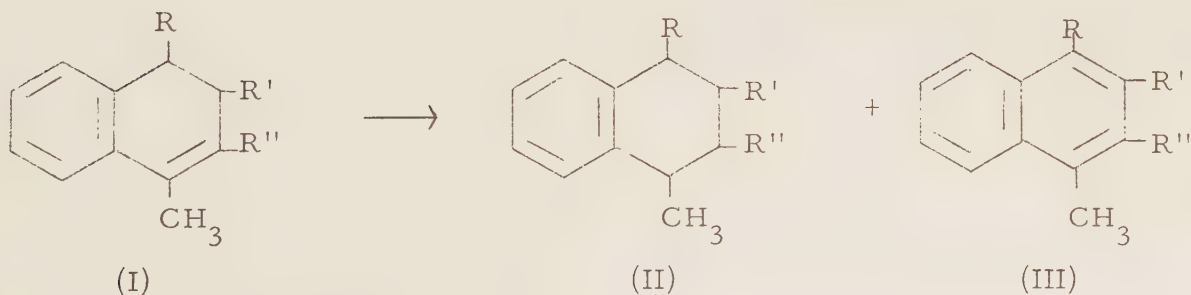
4° - Dismutation à l'aide du réactif de BRADSHER :

On porte à reflux 1 g de méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène dans 10 g de mélange de BRADSHER, pendant un temps variable.

Après traitement, on recueille un mélange ayant la composition suivante :

Durée de la réaction	:	0 h 30	1 h	1 h 30
Méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalène	:	16 %	11 %	6,5 %
Méthyl-1 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène	:	41,5 %	44,5 %	51 %
Méthyl-1 naphtalène	:	42,5 %	44,5 %	42 %

IV - Dismutation des méthyl-1 dihydro-3, 4 naphtalènes substitués.



a ($R=R'=R''=H$), b ($R=CH_3, R'=R''=H$), c ($R=R'=H, R'=CH_3$), d ($R=R'=H, R''=CH_3$), e ($R=C_6H_5, R'=R''=H$), f ($R=R''=H, R'=C_6H_5$), g ($R=R'=H, R''=C_6H_5$).

Rappelons que c'est le réactif de BRADSHER qui a été utilisé comme agent de dismutation de ces dialines. Nous ne reviendrons pas sur le mode opératoire dont la description a été faite au début de cette partie expérimentale.

Le tableau de la page 116, indique les résultats obtenus, concernant les différents essais effectués.

Nous ferons seulement une remarque au sujet du dosage des produits recueillis après traitement du méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphthalène (I f).

Dosage des produits de dismutation du méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphthalène (I f).

L'analyse chromatographique du mélange des produits obtenus par dismutation de cette dialine (I f) indique trois pics.

Le premier, mal séparé du deuxième, représente au maximum 10 % de la surface total des pics. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la nature du composé (A) auquel il correspond.

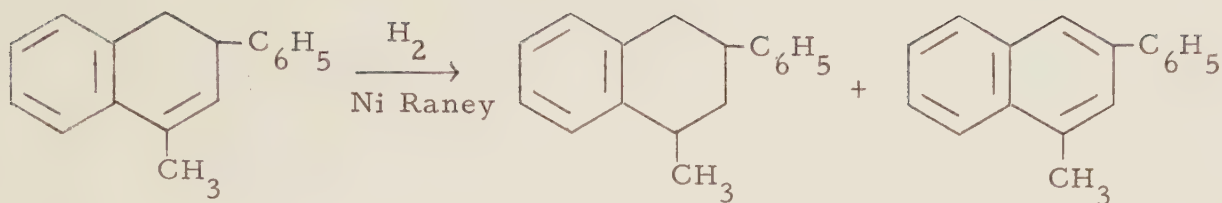
Le deuxième pic correspond à la fois au méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphthalène (I f) n'ayant pas réagi et au méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène (II f) formé. Sur la phase chromatographique utilisée, les temps de rétention de ces deux composés sont identiques lorsqu'on les injecte ensemble.

Le troisième pic correspond au méthyl-1 phényl-3 naphthalène (III f).

Nous avons admis, dans nos résultats, que la quantité de méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphthalène (II f) était égale à celle de méthyl-1 phényl-3 naphthalène (III f) comme l'impose la théorie.

Hydrogénation du méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphthalène.

Nous avons hydrogéné le méthyl-1 phényl-3 dihydro-3, 4 naphthalène sur nickel Raney pour voir si la tétraline formée serait accompagnée ou non du composé (A) que nous avons obtenu après dismutation de la dialine considérée, et que nous n'avons pas identifiée.



3,5 g de méthyl-1 phényl-3 dihydro-3,4 naphtalène, dissous dans 100 cm³ d'alcool absolu, sont hydrogénés en présence de 1 g de nickel Raney, sous pression normale et à la température ambiante. L'absorption dure environ 1 heure, la quantité d'hydrogène ayant réagi étant voisine de la quantité théorique.

Une fois la solution filtrée et l'alcool chassé, le résidu est analysé par chromatographie gazeuse, dans les conditions généralement utilisées.

Le chromatogramme indique trois pics qui, dans l'ordre croissant des temps de rétention représentent des pourcentages relatifs de 3,5 %, 86 % et 10,5 %.

L'analyse centésimale du mélange des composés relatifs aux deux premiers pics correspond à celle du méthyl-1 phényl-3 tétrahydro-1, 2, 3, 4 naphtalène.

Analyse C ₁₇ H ₁₈	: Calc. %	:	C	91,84	H	8,16
	Tr.	:		91,70		8,26.

Il semble donc possible que le premier composé (A) soit l'isomère bayerien du deuxième.

Le troisième pic, quant à lui, correspond au méthyl-1 phényl-3 naphtalène, une partie de la dialine de départ s'étant dismutée au contact du nickel Raney, au cours de l'hydrogénation.

CONCLUSION

Dans le présent travail, nous avons commencé l'étude de l'influence, sur la cyclodéshydratation des cétones γ -arylées en milieu acide, des groupements méthyle et phényle placés entre la fonction carbonyle et le noyau phényle de ces cétones.

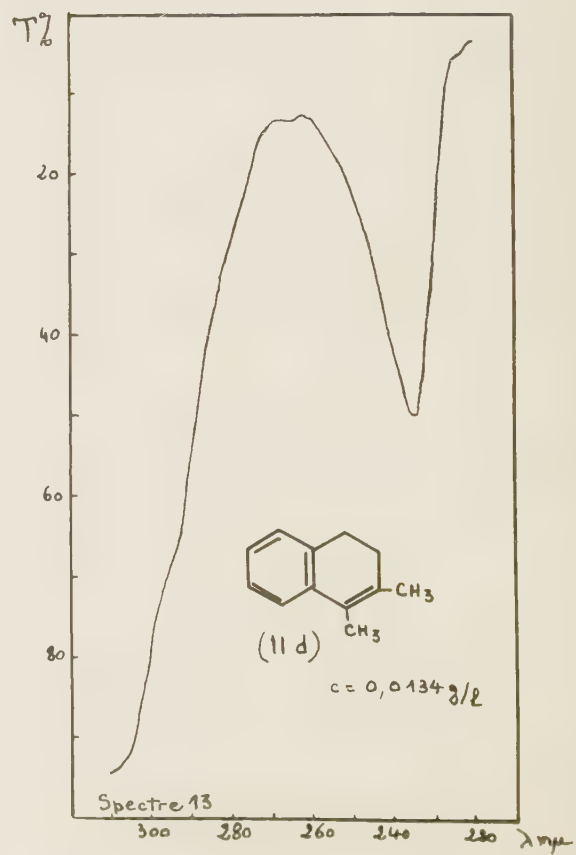
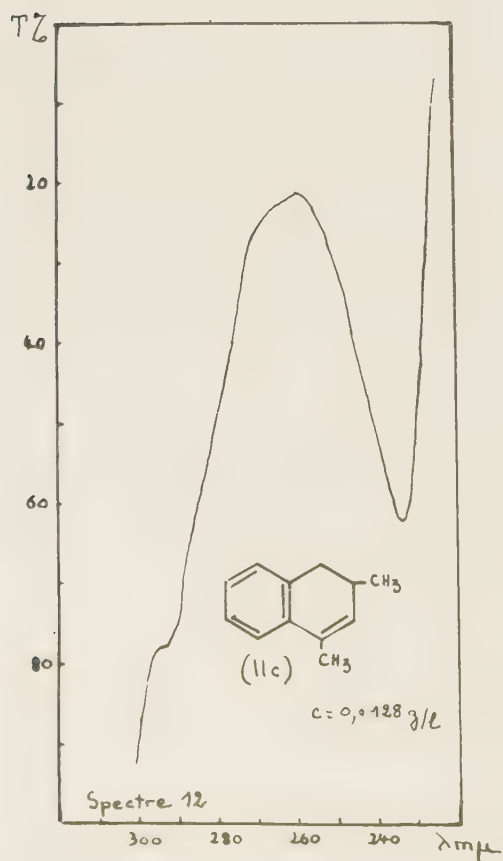
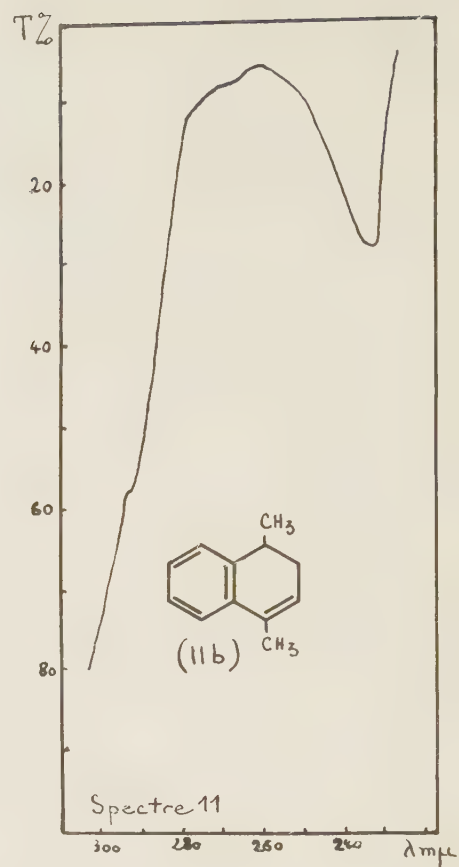
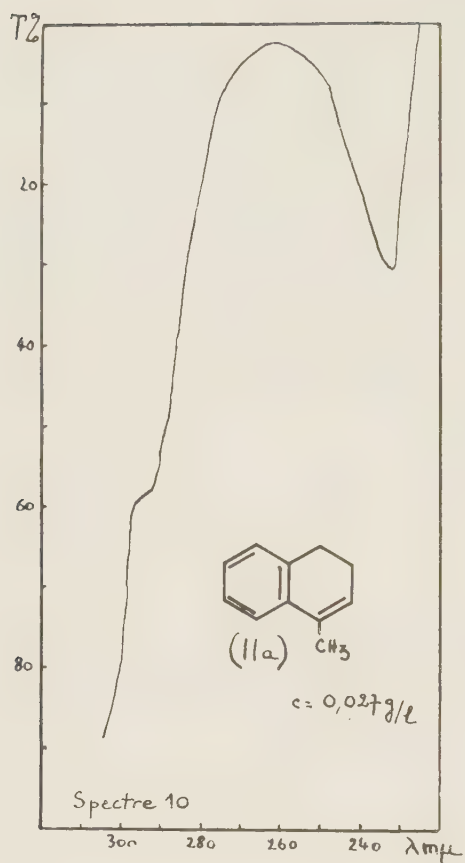
Cette étude nous a permis de vérifier le mécanisme généralement admis.

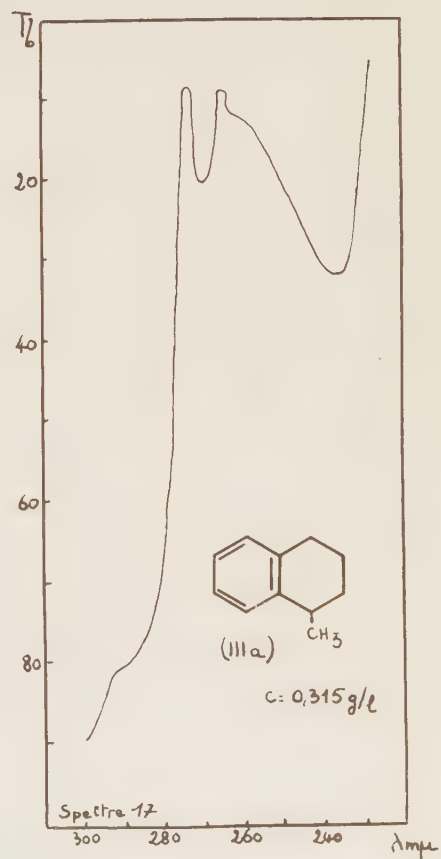
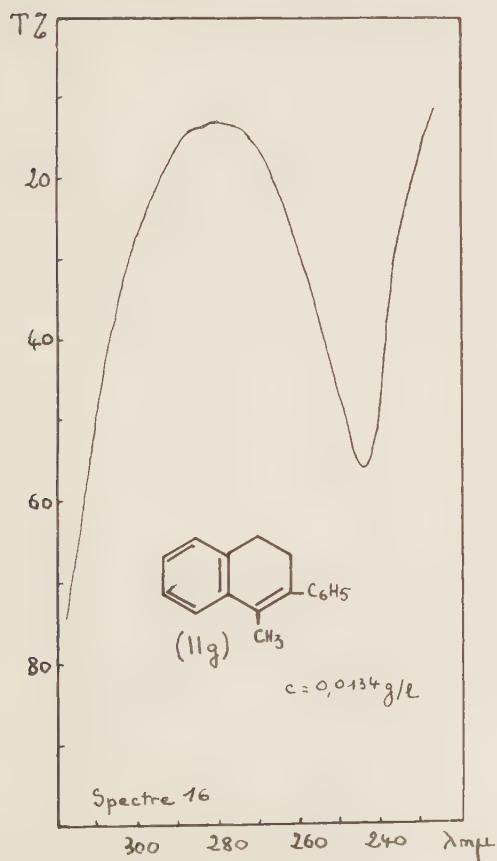
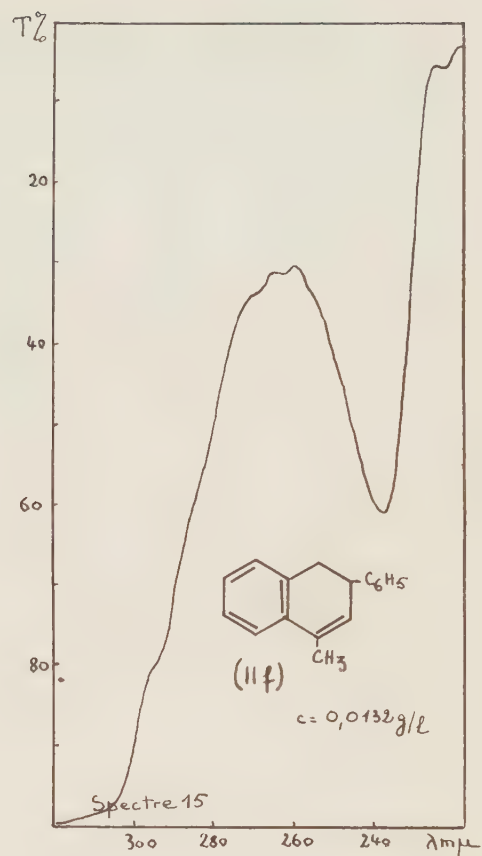
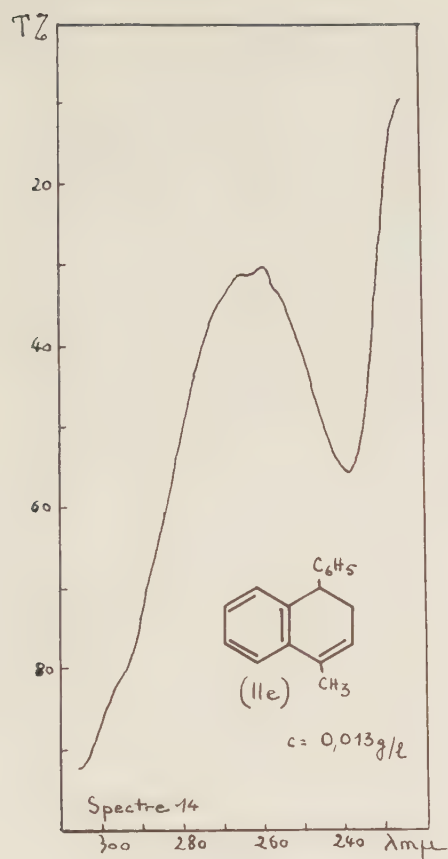
Nous avons également montré que la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2, cétone non énoisable vers le carbone 3, pouvait se cycliser en présence d'acide bromhydrique azéotropique.

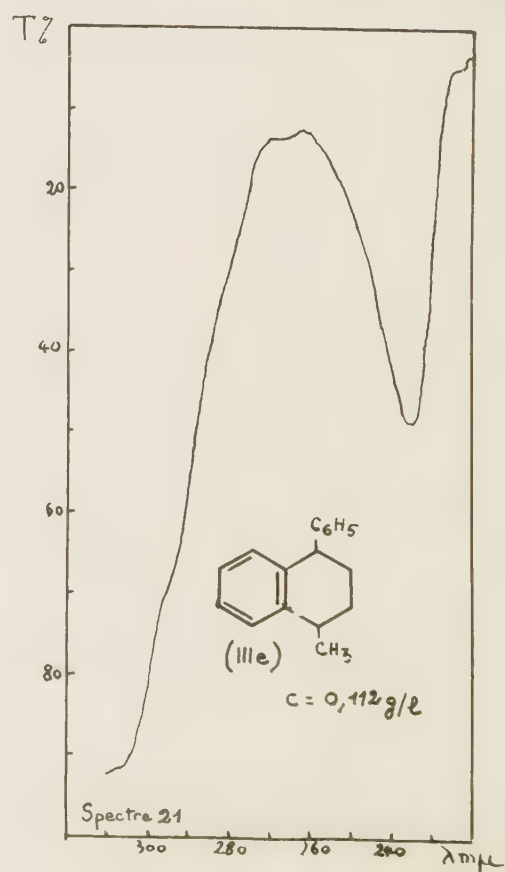
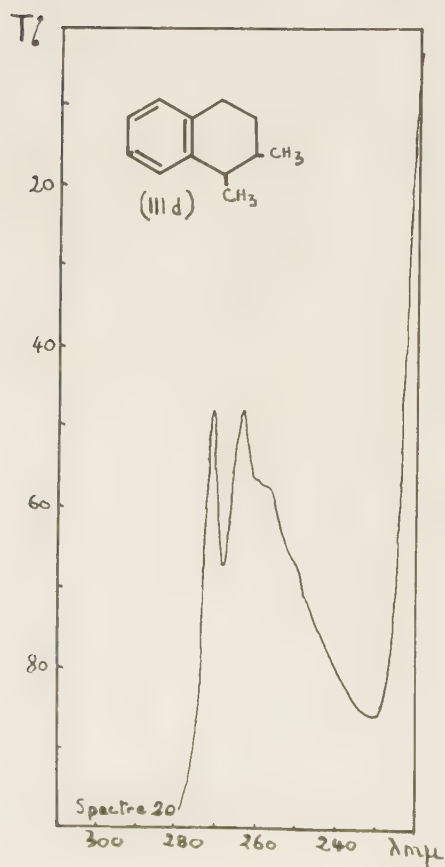
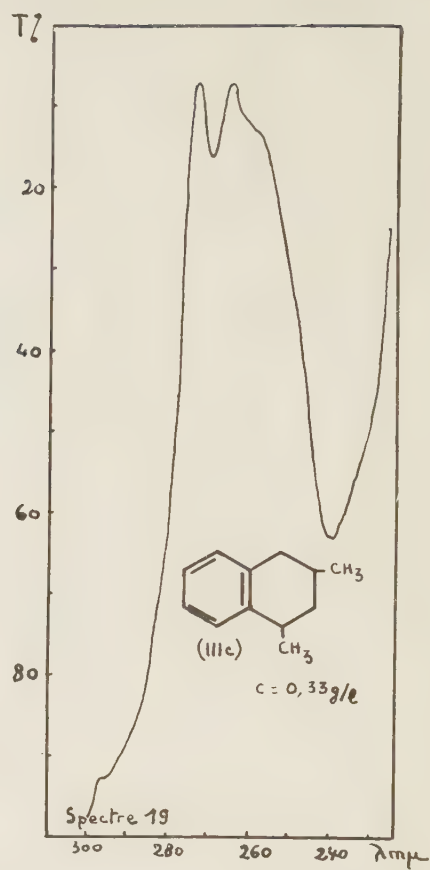
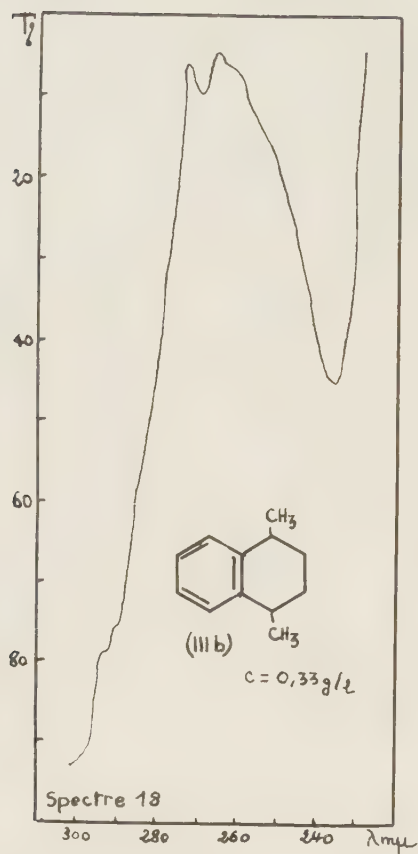
D'autre part, ayant constaté que la cyclodéshydratation des phényl-5 pentanones-2 envisagées, était accompagnée de la dismutation des composés dialiniques formés, nous avons entrepris l'étude du mécanisme de cette dernière réaction. Nous avons également considéré l'influence, sur la vitesse de réaction, des substituants méthyle et phényle placés sur le cycle partiellement hydrogéné de ces dihydronaphtalènes.

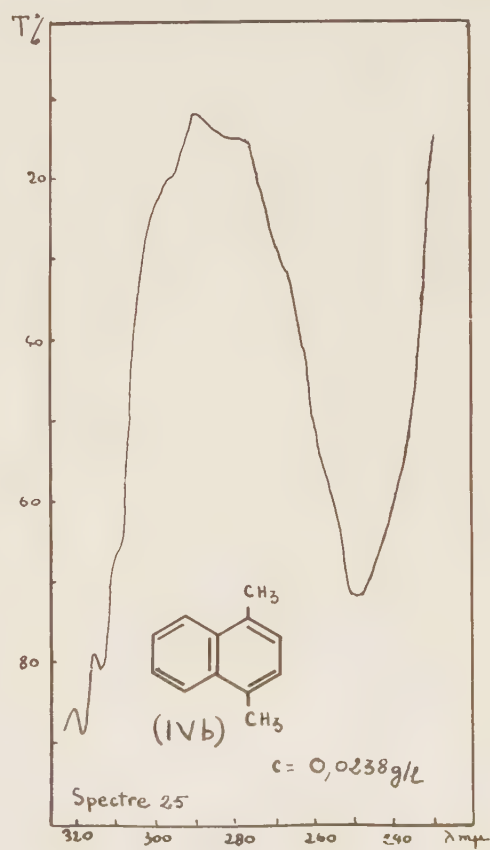
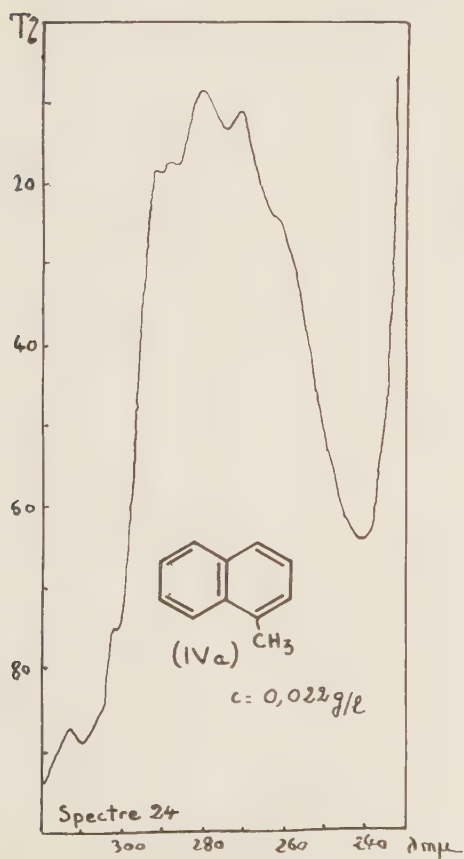
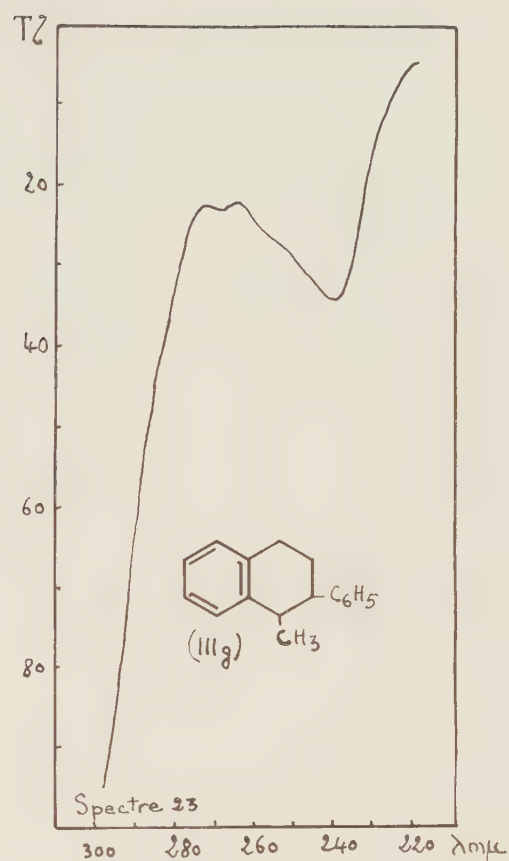
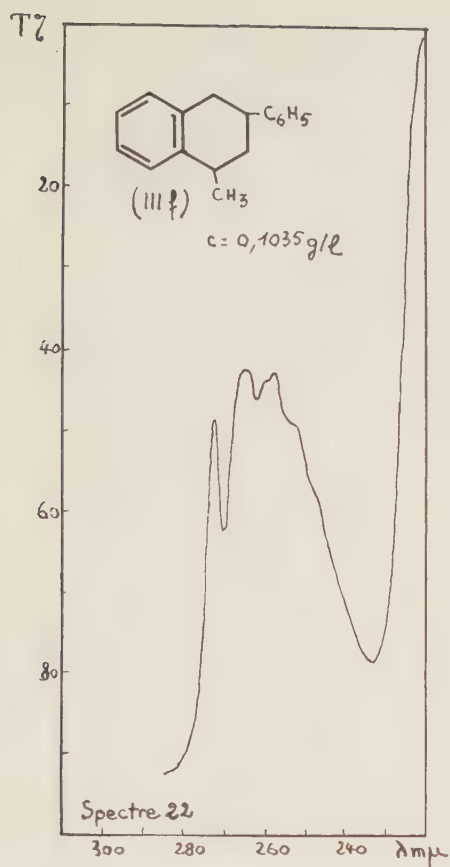
Nous avons, en terminant, proposé un schéma réactionnel pour expliquer le mécanisme de l'action de l'acide bromhydrique azéotropique sur la diméthyl-3,3 phényl-5 pentanone-2.

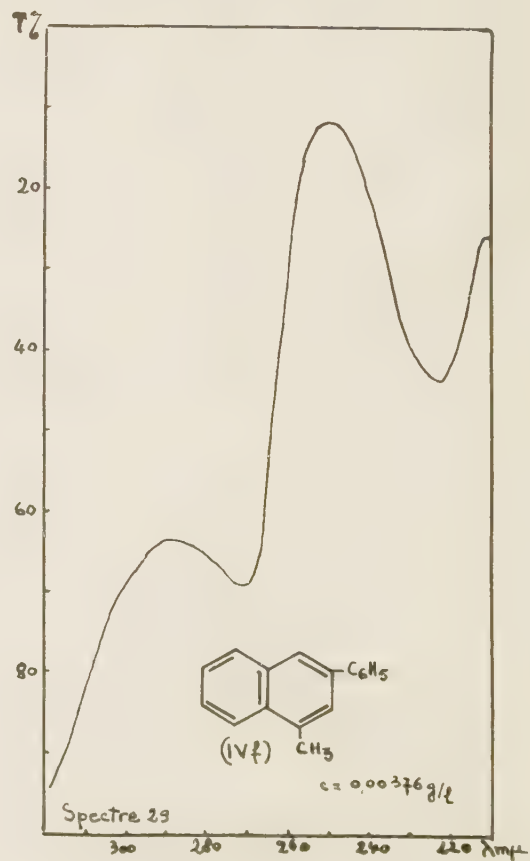
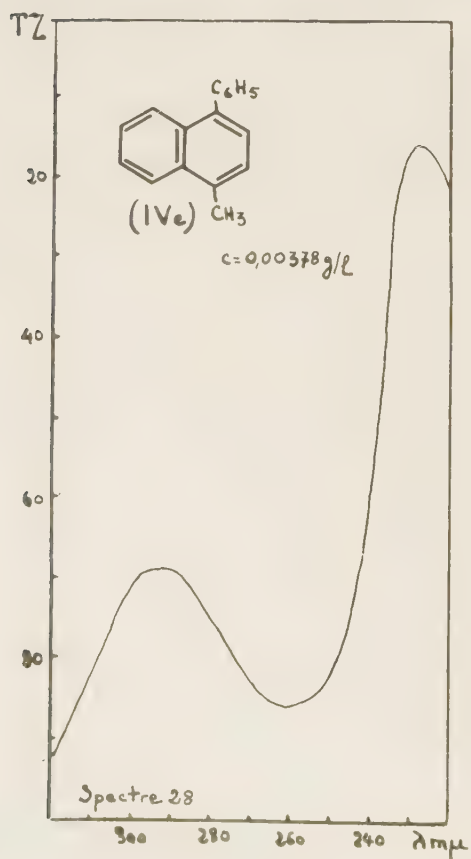
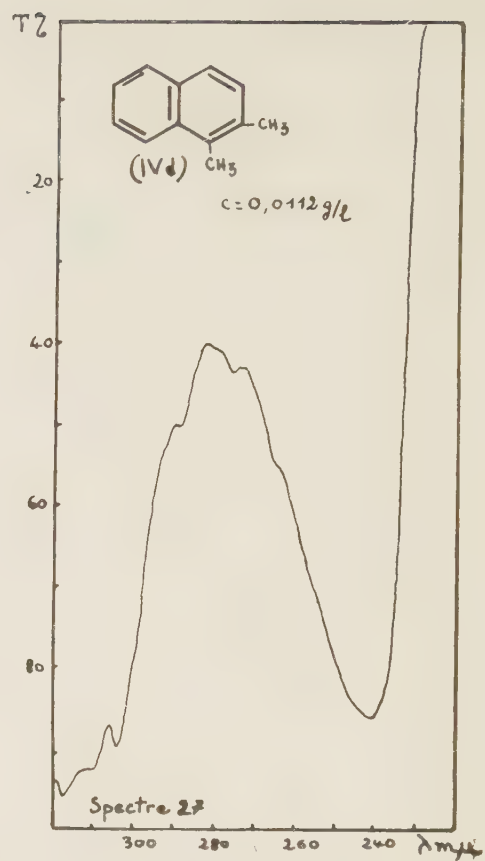
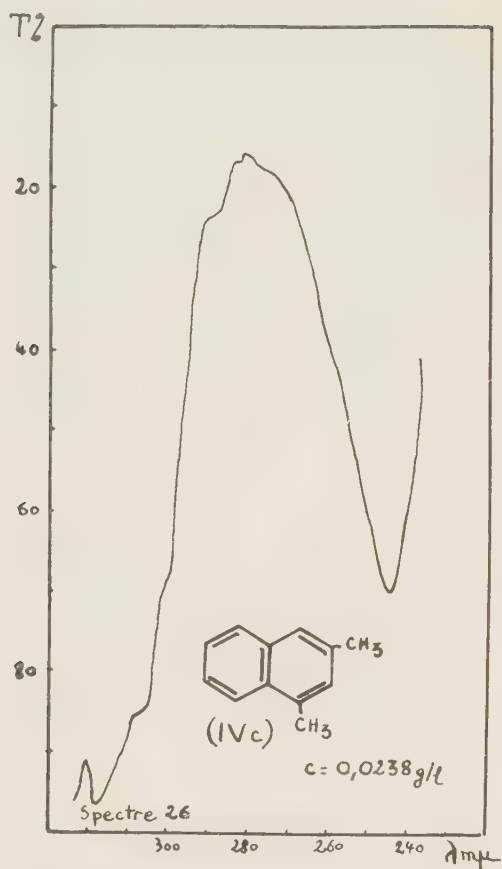
SPECTRES ULTRAVIOLETS
DES DERIVES HYDRONAPHTALENIQUES
ET NAPHTALENIQUES

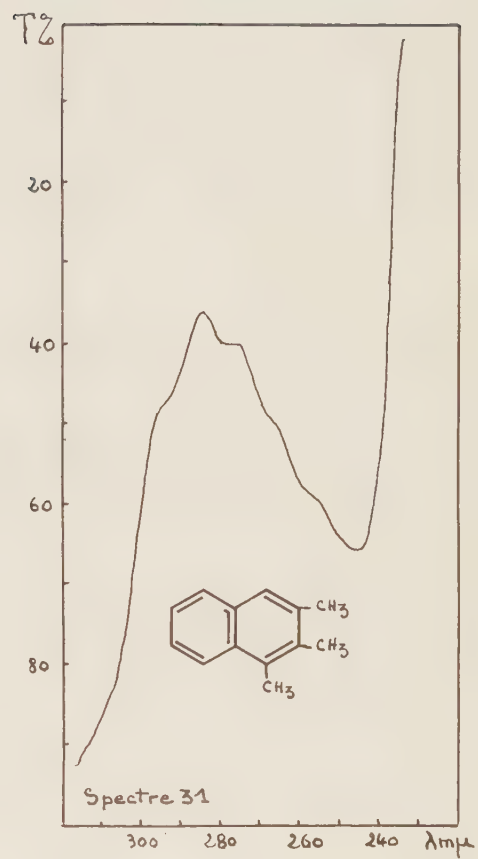
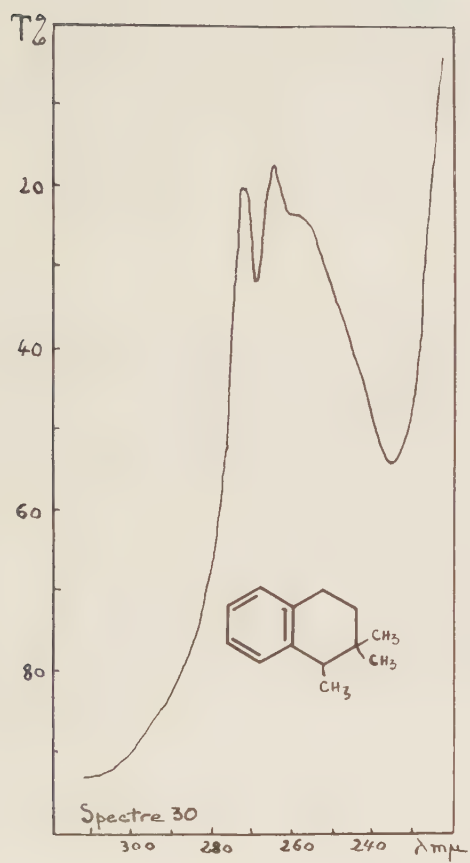






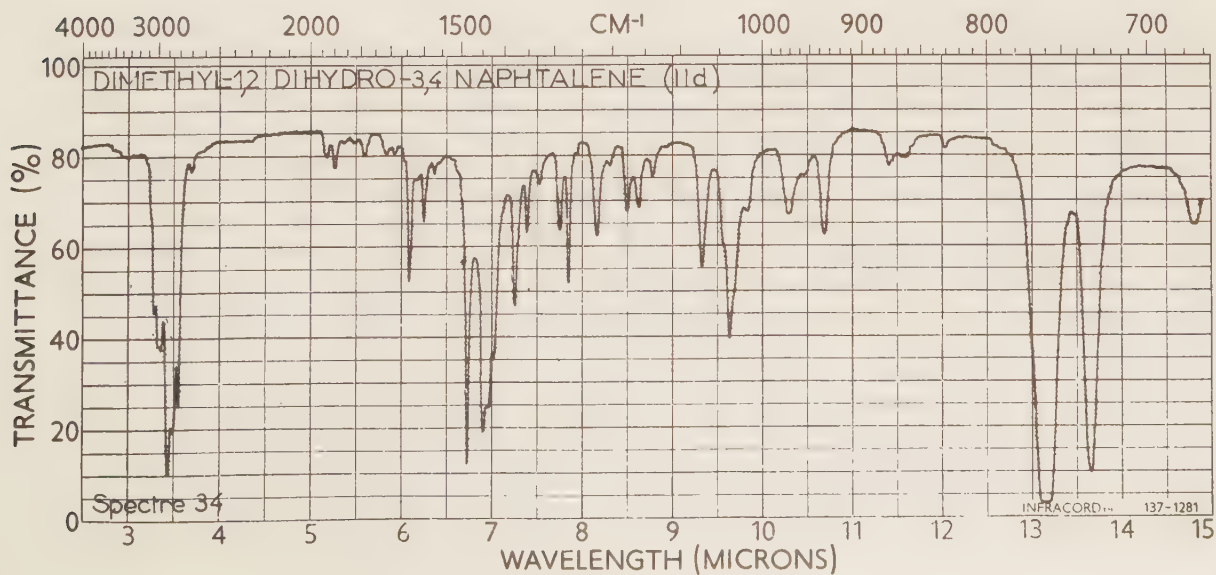
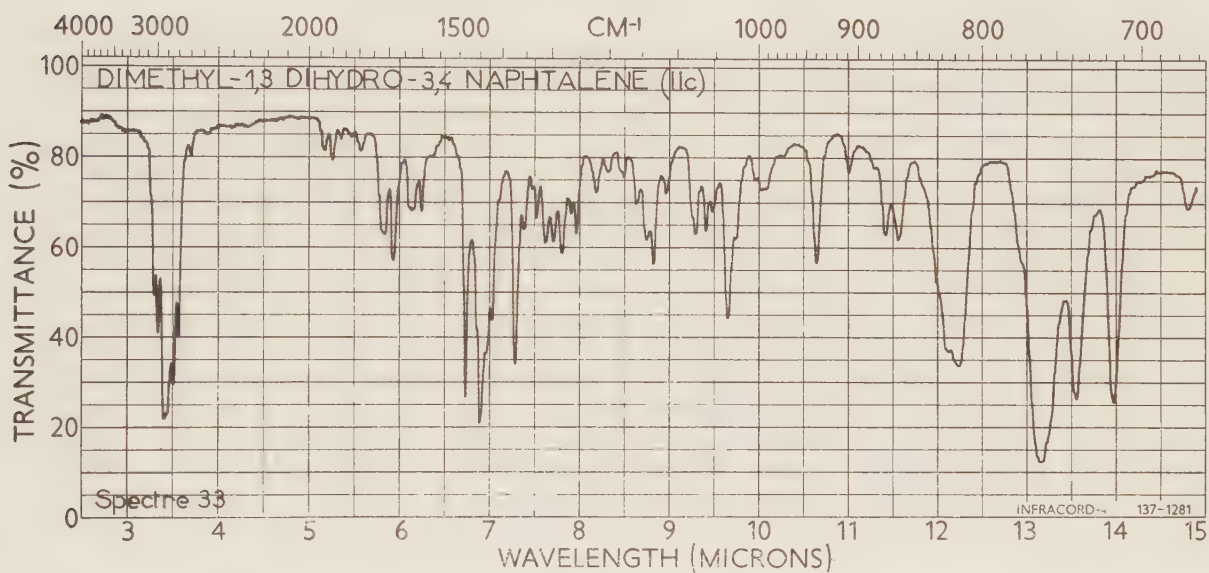
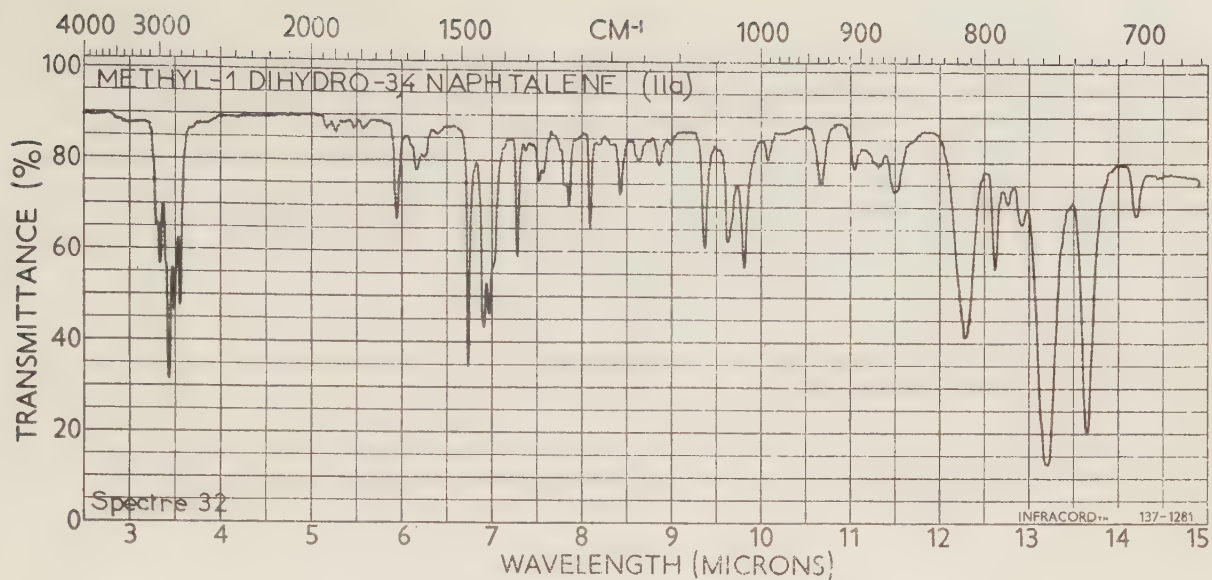


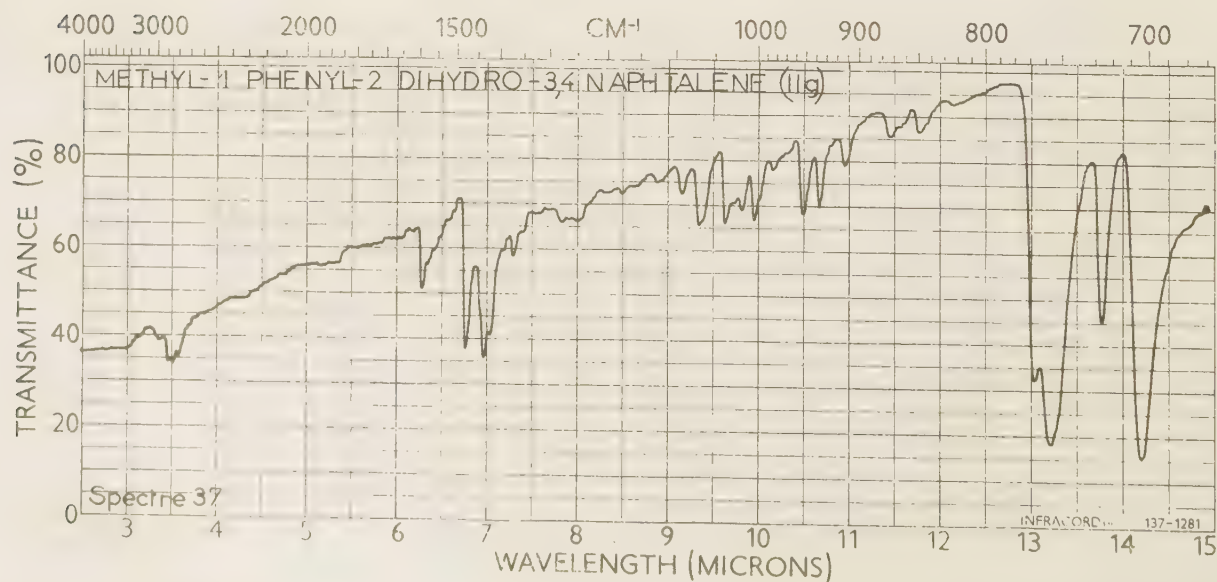
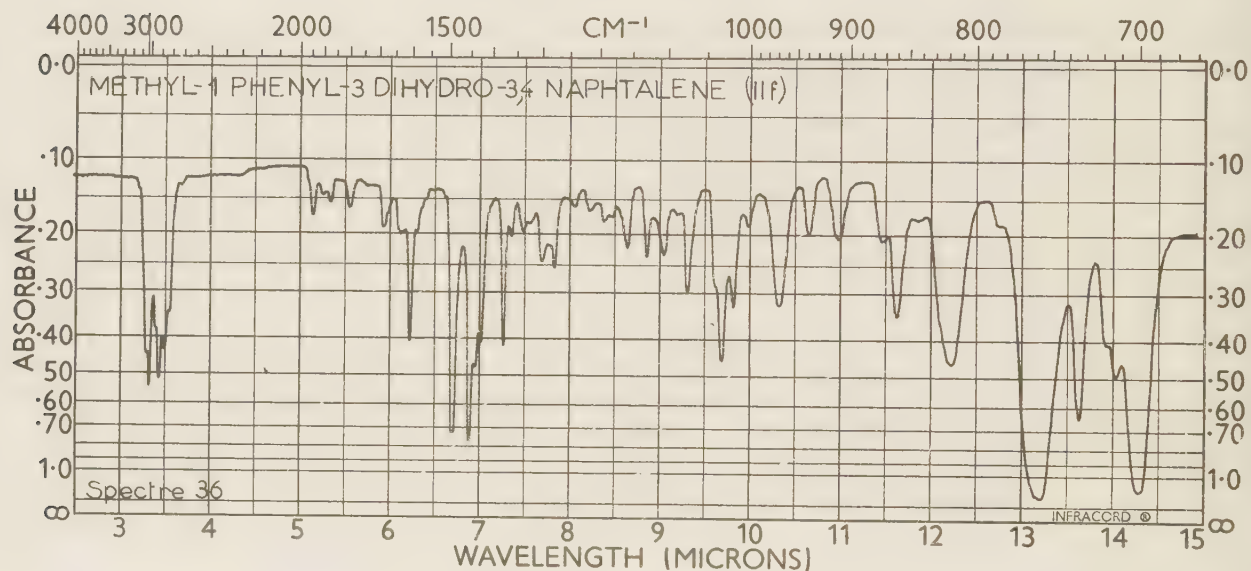
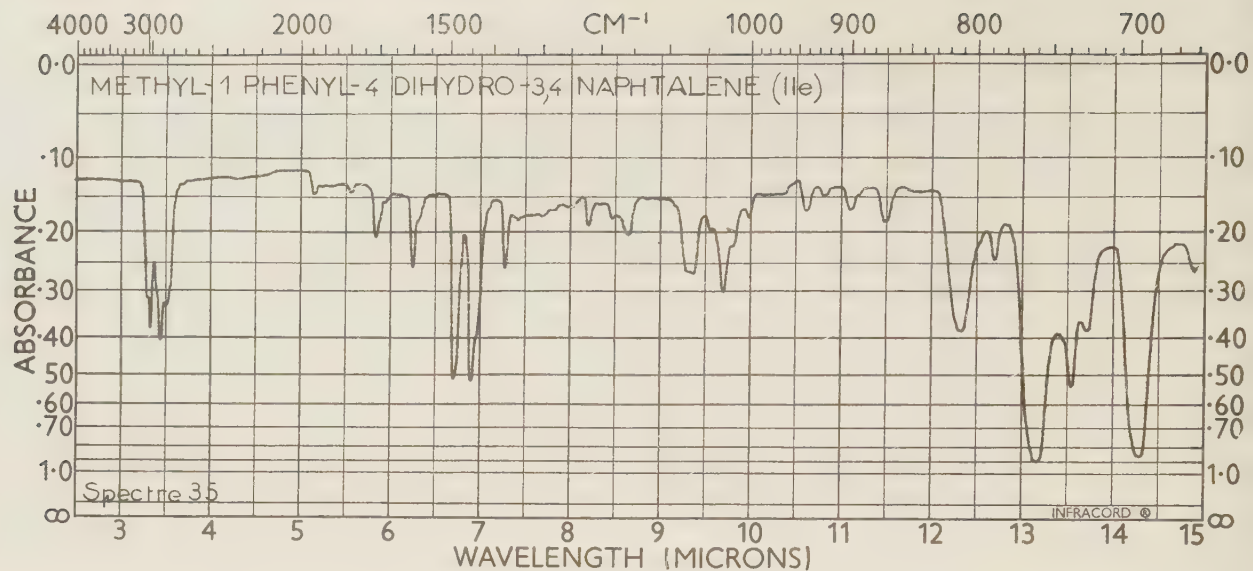


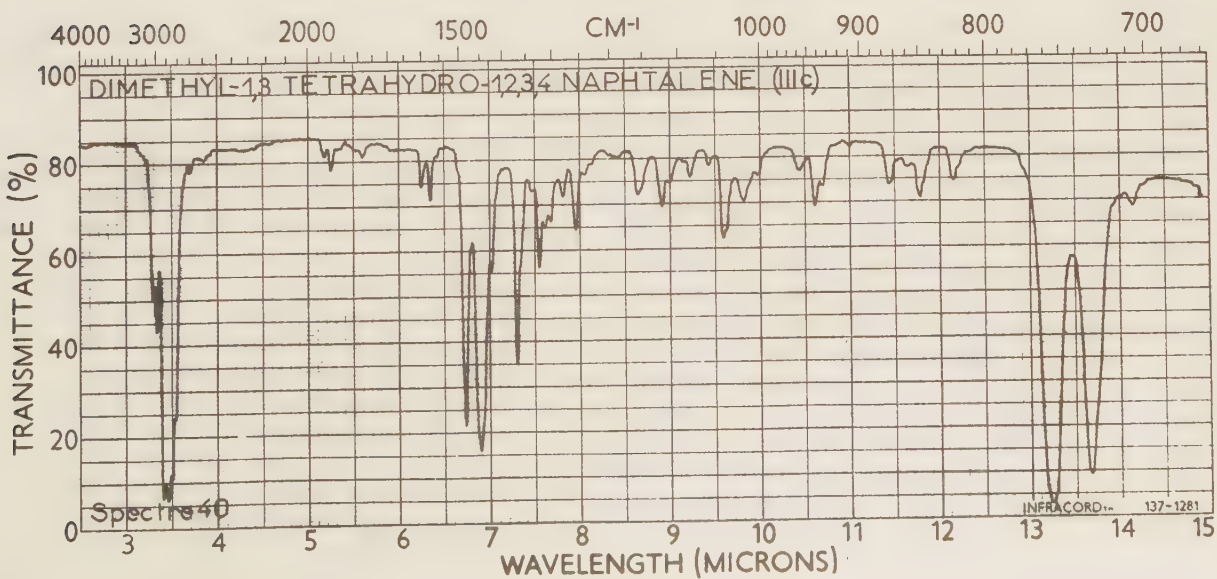
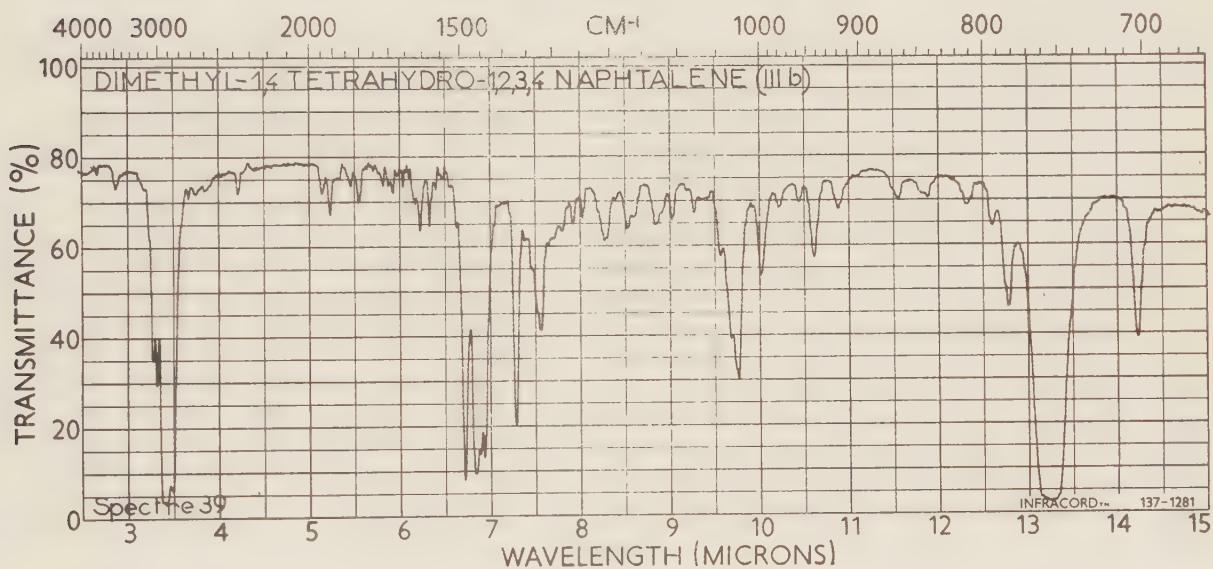
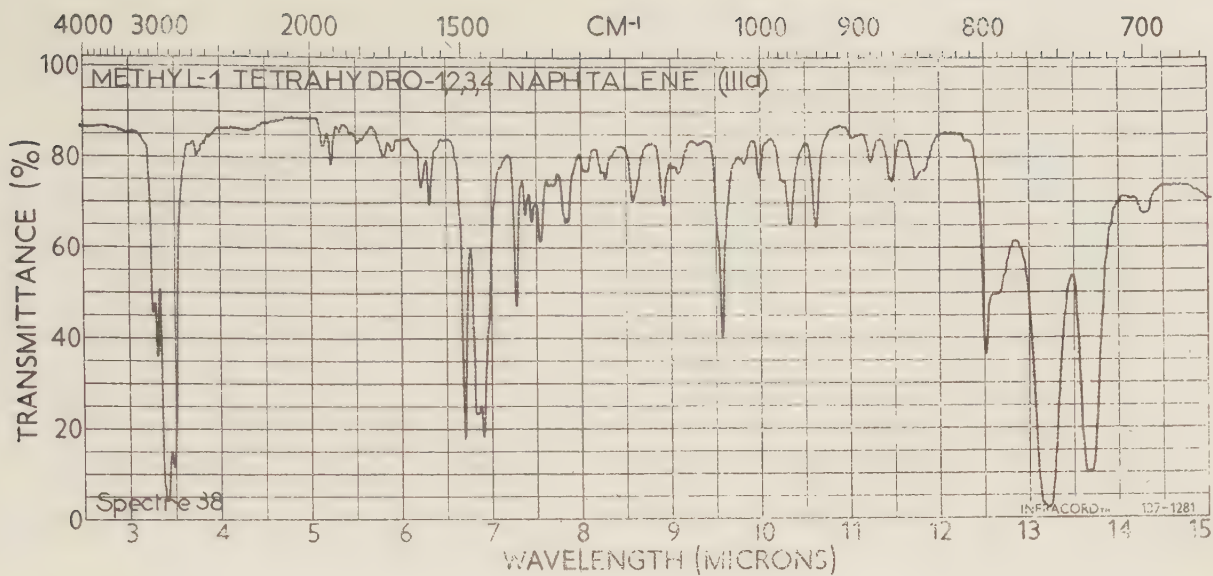


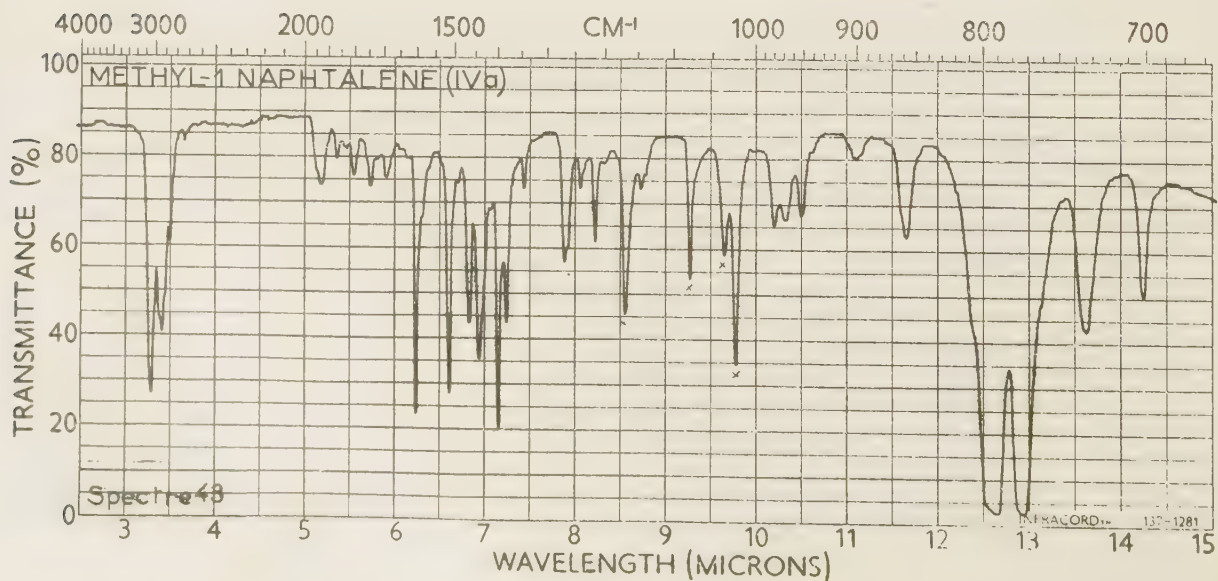
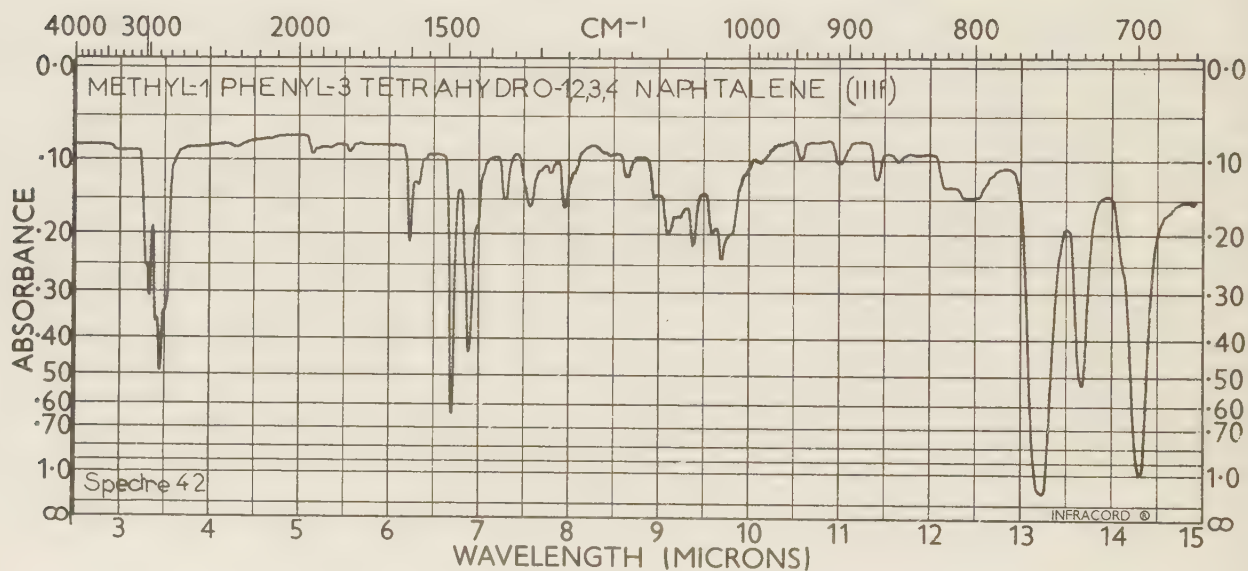
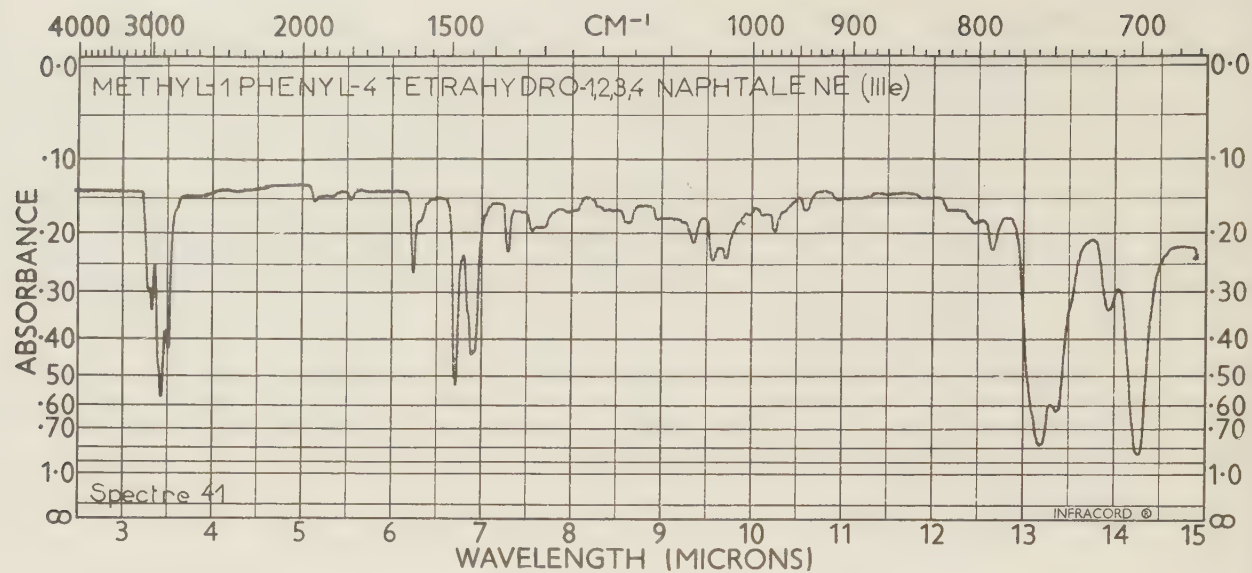
SPECTRES INFRAROUGES
DES DERIVES HYDRONAPHTALENIQUES
ET NAPHTALENIQUES

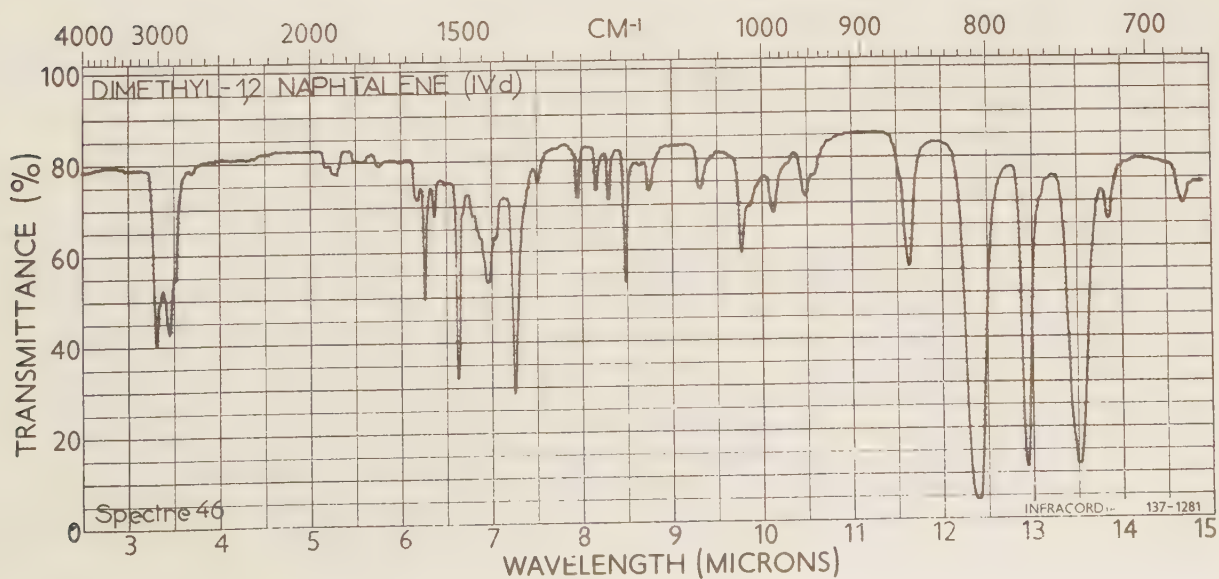
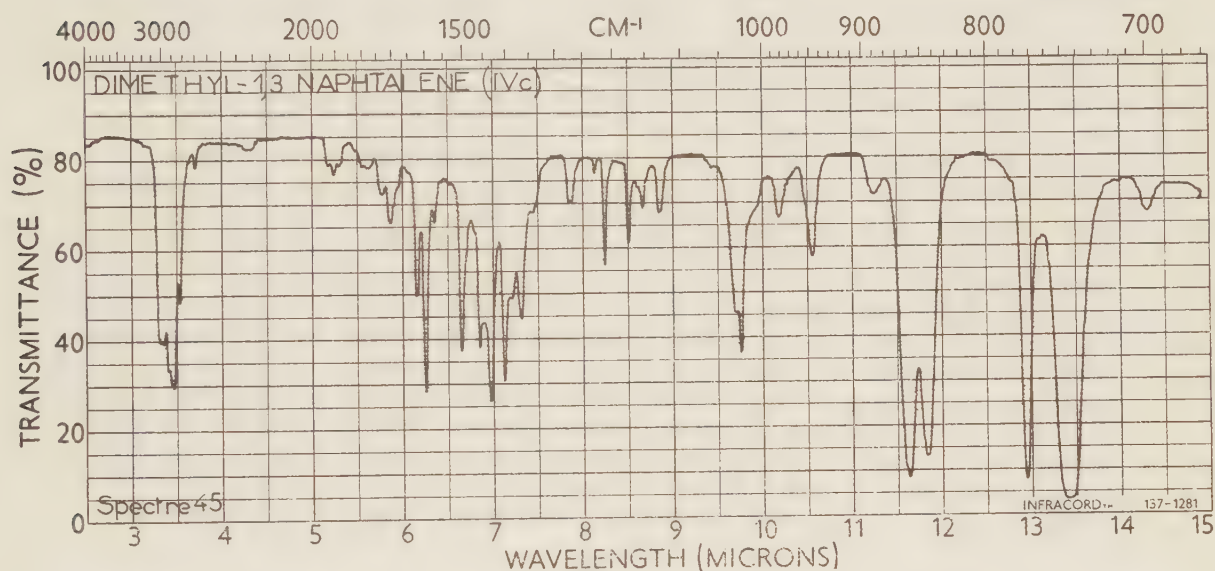
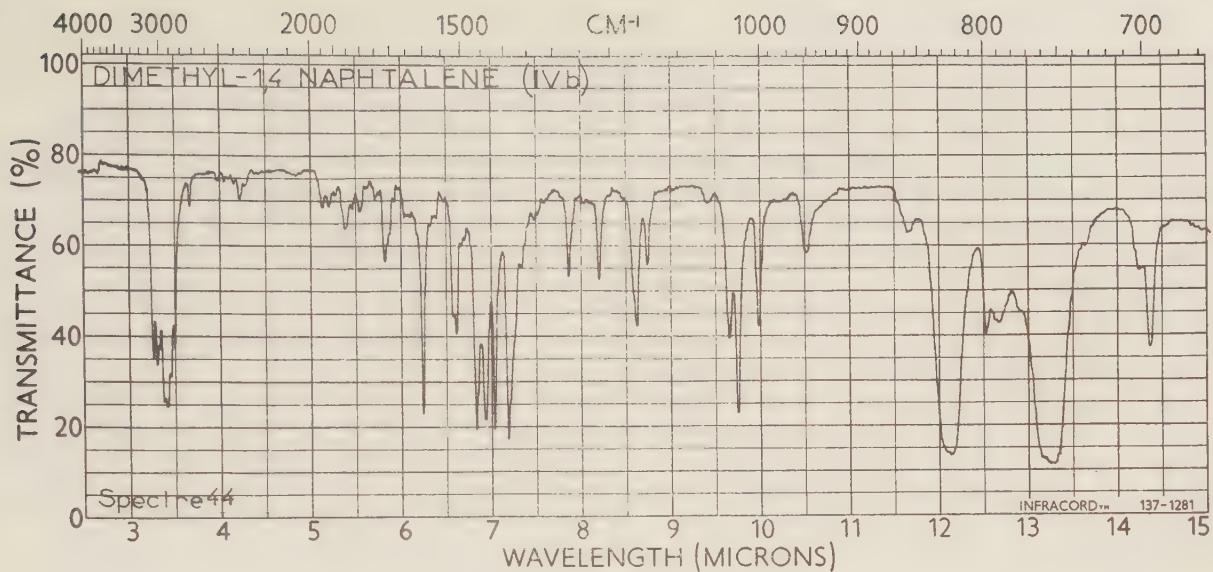
SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
DU TRIMETHYL-1,2,2 TETRAHYDRO-1,2,3,4 NAPHTALENE

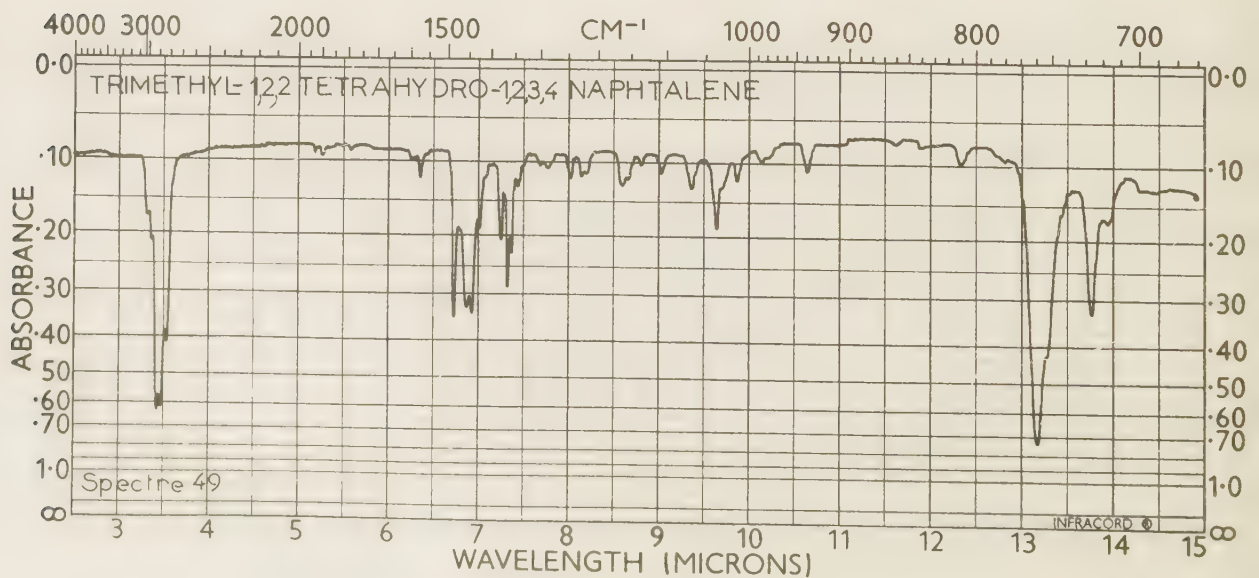
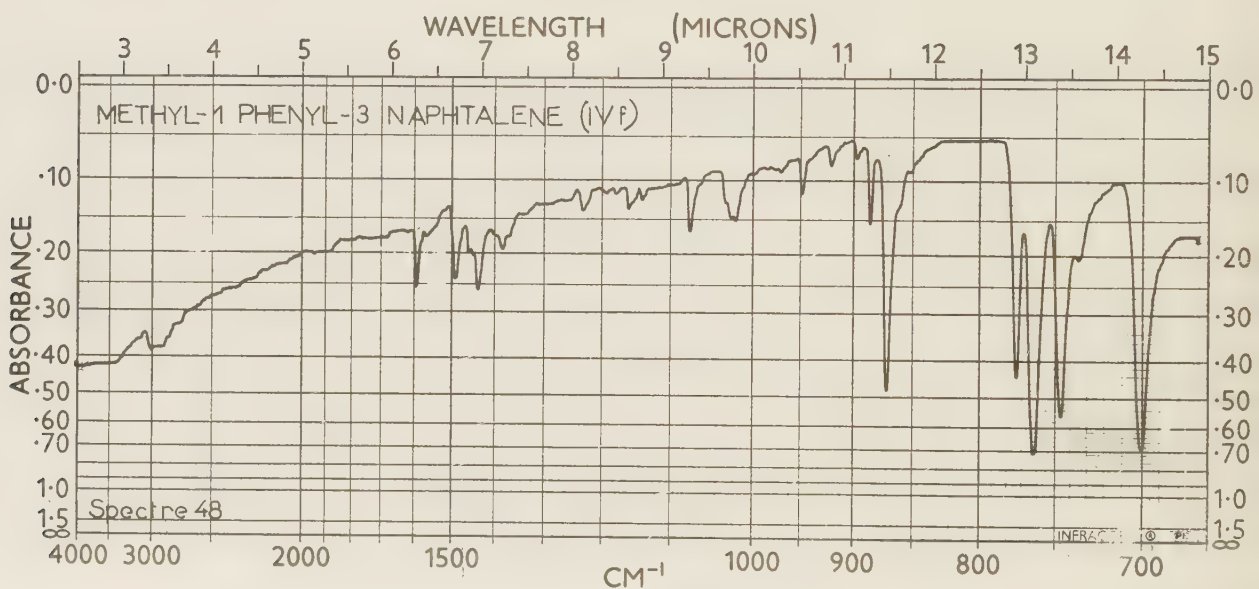
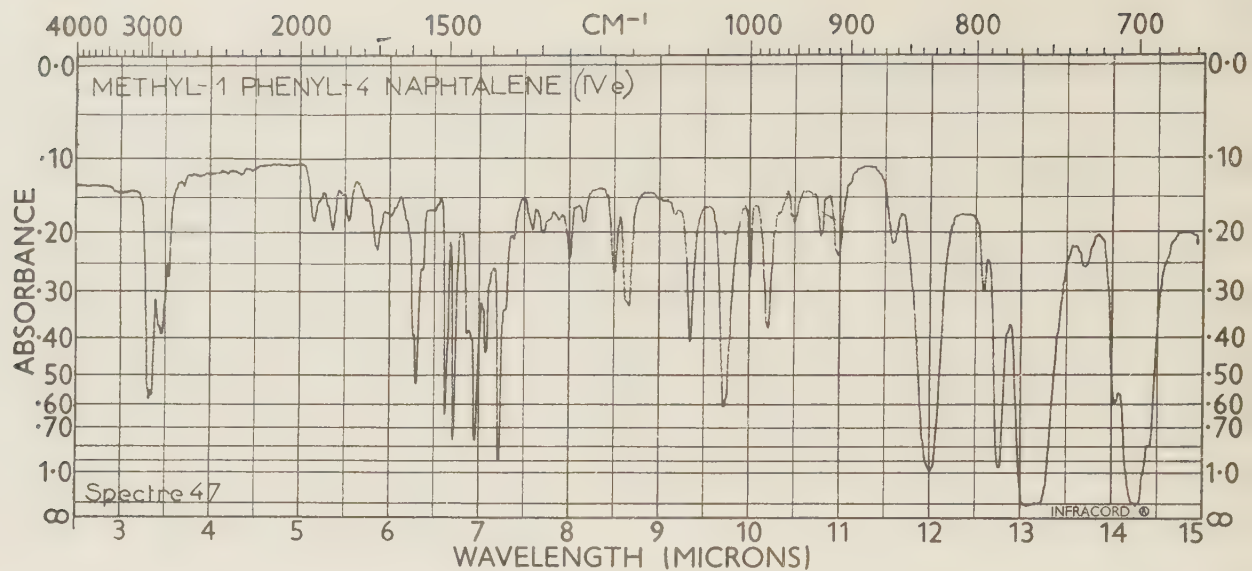


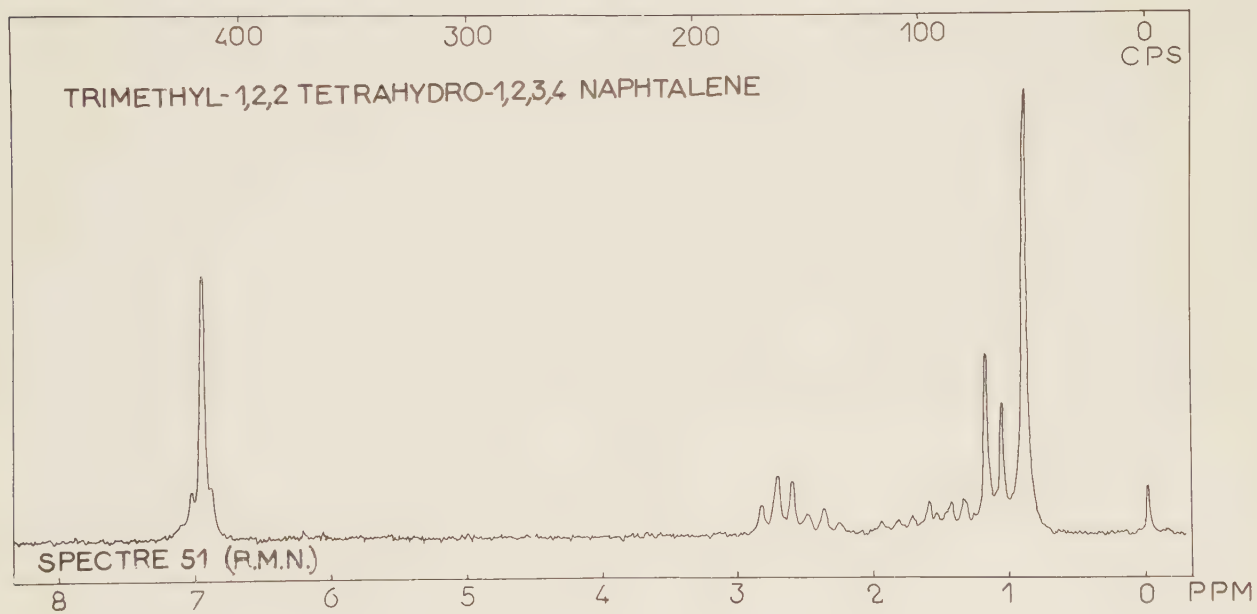
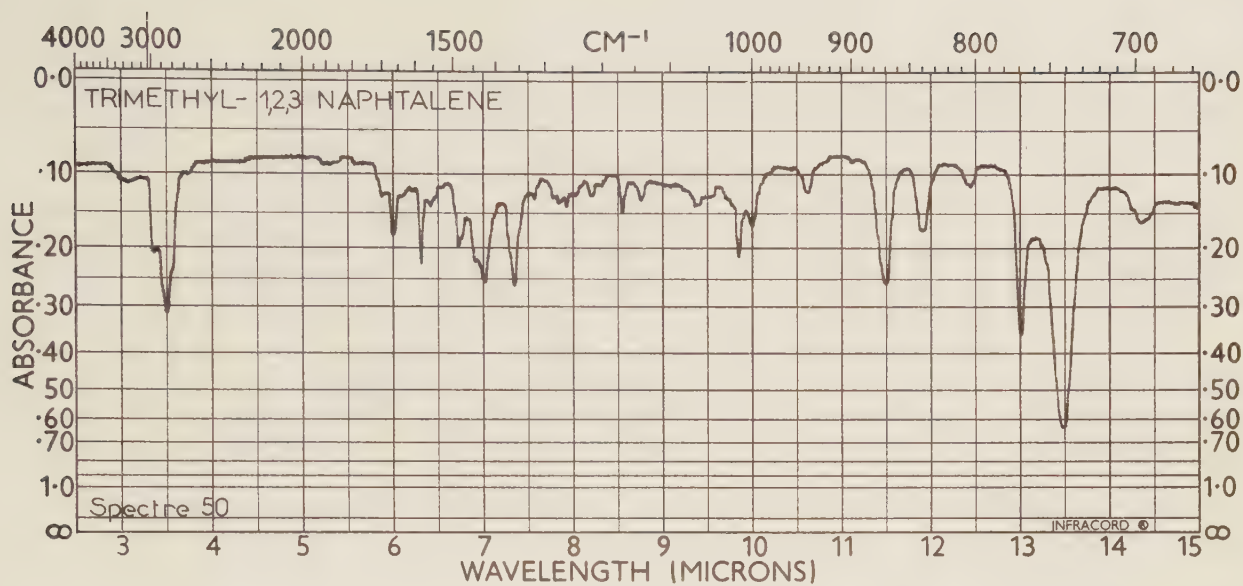












INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - A. VIGIER et J. DREUX, Bull. Soc. Chim., 1963, 30, 677.
- 2 - C. K. BRADSHER, Chem. Rev., 1946, 38, 447.
- 3 - O. DIELS et W. POETSH, Ber., 1921, 54, 1587.
- 4 - W. S. RAPSON et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1935, p. 1543.
- 5 - V. GRIGNARD, E. BELLET et Ch. COURTOT, Ann. Chim., 1915, 4, 43.
- 6 - J. COLONGE et L. PICHAT, Bull. Soc. Chim., 1949, 16, 853.
- 7 - MING CHIEN CHIANG, J. Chinese Chem. Soc., 1951, 18, 66.
- 8 - H. RUPE et H. KIRSCHMANN, Helv. Chim. Acta., 1931, 14, 687.
- 9 - J. M. CONIA, Ann. Chim., 1953, 8, 709.
- 10 - A. D. PETROV et V. M. VDOVIN, Zhur Obshchei Khim., 1957, 27, 45 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 12044 g.
- 11 - H. A. BRUSON, T. RIENER et W. F. HESTER, J. Am. Chem. Soc., 1945, 67, 601.
- 12 - P. D. BARTLETT, F. E. CONDON et A. SCHNEIDER, J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 1531.
- 13 - L. SCHMERLING, R. W. WELCH et J. P. LUVISI, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2636.
- 14 - D. J. DUPRE, J. ELKS, B. A. HEMS, K. N. SPEYER et R. M. EVANS, J. Chem. Soc., 1949, p. 510.

- 15 - J. von BRAUN et G. MANZ, Ann. Chem. , 1929, 468, 266.
- 16 - N. CAMPBELL et D. KIDD, J. Chem. Soc. , 1954, p. 2154.
- 17 - L. F. CHELPANOVA et V. A. KORMER, Zhur Obshehei Khim. , 1959, 29, 2348 ; Chem. Abstr. , 1960, 54, 9876 i.
- 18 - E. BERLINER et F. BERLINER, J. Am. Chem. Soc. , 1950, 72, 222.
- 19 - J. COLONGE et G. WEINSTEIN, Bull. Soc. Chim. , 1951, 18, 961 et 1952, 19, 462.
- 20 - J. COLONGE et J. SIBEUD, Bull. Soc. Chim. , 1953, 20, 75.
- 21 - J. COLONGE et L. BONNARD, Bull. Soc. Chim. , 1958, 25, 1491.
- 22 - V. K. AUWERS et K. MOLLER, J. Prakt. Chem. , 1925, 217, 124.
- 23 - E. B. HERLSHBERG et L. F. FIESER, Org. Synth. , 1943, vol. II, p. 194.
- 24 - J. GABARD, M. DVOLAITZKY et J. JACQUES, Bull. Soc. Chim. , 1964, 31, 27.
- 25 - L. F. FIESER et H. L. HOLMES, J. Am. Chem. Soc. , 1936, 58, 2321.
- 26 - R. ROBINSON et J. WALKER, J. Chem. Soc. , 1938, p. 183.
- 27 - J. COLONGE et F. COLLOMB, Bull. Soc. Chim. , 1951, 18, 285.
- 28 - S. H. TUCKER, M. WHALLEY et J. FORREST, J. Chem. Soc. , 1949, p. 3194.
- 29 - R. LONGERAY, Thèse Lyon 1963, p. 57.
- 30 - E. BERLINER, J. Am. Chem. Soc. , 1944, 66, 533.
- 31 - C. K. BRADSHER et F. A. VINGELLIO, J. Am. Chem. Soc. , 1949, 71, 1434.
- 32 - F. A. VINGELLIO et J. G. VAN OOT, J. Am. Chem. Soc. , 1951, 73, 5070.
- 33 - C. K. BRADSHER et E. S. SMITH, J. Am. Chem. Soc. , 1943, 65, 854.
- 34 - K. von AUWERS, Ann. Chem. , 1918, 415, 163.
- 35 - E. BERGMAN, J. Org. Chem. , 1939, 4, 1.
- 36 - L. MARCHLEWSKI et A. MOROZ, Bull. Soc. Chim. , 1924, 35, 473.
- 37 - J. JACQUES et H. B. KAGAN, Bull. Soc. Chim. , 1956, p. 128.
- 38 - H. CHRISTOL, R. JACQUIER et M. MOUSSERON, Bull. Soc. Chim. , 1958, p. 248.
- 39 - M. C. KLOETZEL, J. Am. Chem. Soc. , 1940, 62, 1708.
- 40 - E. de BARRY BARNETT et F. G. SANDERS, J. Chem. Soc. , 1933, 434.

- 41 - P.A. PLATTNER et A. RONCO, *Helv. Chim. Acta.*, 1944, 27, 400.
- 42 - A. T. BLOMQUIOT et C. G. BOTTOMLEY, *Ann. Chem.*, 1962, 653, 67.
- 43 - F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1332.
- 44 - E. HEILBRONNER, U. FROHLICHER et P. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta.*, 1949, 32, 2479.
- 45 - W. HUCKEL, R. CRAMER et S. LAUFER, *Ann. Chem.*, 1960, 630, 89.
- 46 - S. KRAUP et E. SCHWAMBERGER, *Ann. Chem.*, 1928, 462, 147.
- 47 - M. S. NEWMANN, H. V. ANDERSEN et K. H. TAKEMURA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 347.
- 48 - R. ANSCHUTZ et O. MOTSCHMANN, *Ann. Chem.*, 1914, 407, 84.
- 49 - M. GINDY, M. S. FALTARUS et I. M. DWIDAR, *Monatsh. Chem.*, 1960, 91, 523.
- 50 - R. ANSCHUTZ et W. BERNIS, *Ann. Chem.*, 1891, 261, 298.
- 51 - S. WAWZONEK et J. KOZIKOWSKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 1614.
- 52 - J. von BRAUN et G. MANZ, *Ann. Chem.*, 1929, 468, 266.
- 53 - M. S. NEWMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2947.
- 54 - P. AMAGAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 940.
- 55 - J. von BRAUN et A. STUCKENSCHMIDT, *Ber.*, 1923, 56, 1724.
- 56 - E. BRAUDE et R. P. LINSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3544.
- 57 - J. W. COOK et T. Y. JOHNSTON, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 538.
- 58 - E. BUCHTA et W. KALLERT, *Ann. Chem.*, 1952, 576, 3.
- 59 - W. S. JOHNSON, H. C. E. JOHNSON et J. W. PETERSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67, 1360.
- 60 - H. WIELAND, *Ber.*, 1912, 45, 484.
- 61 - R. P. LINSTEAD, E. BRAUDE, P. MITCHELL, K. WOOLDRIDGE et L. JACKMAN, *Nature*, 1952, 169, 100.
- 62 - T. KUSAMA et D. KOIKE, *J. Chem. Soc. Japan*, 1951, 72, 779 ; *Chem. Abstr.*, 1953, 47, 2155 d.
- 63 - F. VILLANI, M. KING et D. PAPA ; *J. Org. Chem.*, 1953, 18, 1578.
- 64 - K. SISIDO et H. NOZAKI, *J. Soc. Chem., Ind. Jap.*, 1945, 48, 12 ; *Chem. Abstr.*, 1948, 42, 6349.
- 65 - K. SISIDO et H. NOZAKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1609.

- 66 - E. HARDEGGER, D. REDLICH et A. GAL, *Helv. Chim. Acta.*, 1945, 28, 628.
- 67 - E. BUCHTA et W. KALLERT, *Ann. Chem.*, 1952, 576, 172.
- 68 - K. SISIDO et H. NOZAKI, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, 1946, 49, 141 ;
Chem. Abstr., 1948, 42, 6349.
- 69 - K. von AUWERS, *Ber.*, 1925, 58, 151.
- 70 - G. SCHROETER, *Ber.*, 1925, 58, 713.
- 71 - J. ENGLISH et G. CAVAGLIERI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65, 1088.
- 72 - J. JACQUES, *Compt. Rend.*, 1953, 237, 1250.
- 73 - P. SCRIBE et R. PALLAUD, *Compt Rend.*, 1963, 256, 1120.
- 74 - V. N. IPATIEFF, H. PINES et R. C. OLBERG, *J. Am. Chem. Soc.*,
1948, 70, 2123.
- 75 - H. PINES, D. R. STREHLAU et V. N. IPATIEFF, *J. Am. Chem. Soc.*,
1949, 71, 3534.
- 76 - H. PINES, D. R. STREHLAU et V. N. IPATIEFF, *J. Am. Chem. Soc.*,
1950, 72, 1563.
- 77 - L. SCHMERLING, R. W. WELCH, et J. P. LUVISI, *J. Am. Chem. Soc.*,
1957, 79, 2636.
- 78 - N. C. DENO, H. J. PETERSON et G. S. SAINES, *Chem. Rev.*, 1960, 60, 7.
- 79 - M. J. S. DEWAR, *Molec. Rearrangements*, édité par P. de MAYO,
Interscience Publishers, 1963, tome I, p. 299.
- 80 - D. A. Mc. CAULAY et A. P. LIEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74,
6246.
- 81 - G. SULD et A. P. STUART, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 2939.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

TRANSFERT DE L'ION HYDRURE EN CHIMIE ORGANIQUE

Vu :

Les Membres du Jury

J. COLONGE

J. DREUX

G. DESCOTES

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 23 décembre 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Janvier 1965

